

JOURNAL OF EDIBLE OIL INDUSTRY**ULJARSTVO****ČASOPIS ZA INDUSTRIJU BILJNIH ULJA, MASTI I PROTEINA****Volumen 41.****Broj 1-2****Godina 2010.****Naučni radovi***Scientific papers*

I. Balalić, J. Crnobarac, M. Zorić UTICAJ ROKOVA SETVE NA SADRŽAJ ULJA SUNCOKRETA <i>Effect of planting date on oil content in sunflower</i>	3
S. Čorbo, Đ. Đorđević PROMJENE UKUPNOG SADRŽAJA FENOLA U MASLINOVOM ULJU TOKOM SKLADIŠTENJA <i>Changes of total phenolic compounds content in olive oil during storage</i>	7
N. Džinić, Lj. Petrović, M. Jokanović, V. Tomović, V. Stanaćev, V. Stanaćev EFEKAT BELOG LUKA I NEORGANSKOG BAKRA U ISHRANI BROJLERA NA NUTRITIVNI I TEHNOLOŠKI KVALITET MESA GRUDI <i>Effect of garlic and inorganic copper in broiler diet on nutritional and technological quality of breast meat</i>	13
V. Đukić, S. Balešević-Tubić, G. Cvijanović, V. Đorđević, G. Dozet, V. Popović, M. Tatić SADRŽAJ ULJA U SEMENU SOJE U ZAVISNOSTI OD PRIMENJENOOG AZOTA <i>Oil content in soybean seed in dependence of nitrogen applied</i>	19
E. Lončar, R. Malbaša, D. Peričin, Lj. Kolarov EKSTRAKCIJA FENOLNIH KOMPONENTA IZ JESTIVIH ULJA <i>Extraction of phenolic compounds from edible oils</i>	23
V. Marušić, A. Milinović, J. Galjić NEKE MOGUĆNOSTI SMANJENJA GUBITAKA KOD PUŽNIH PREŠA VELIKOG KAPACITETA <i>Some possibilities of extending the life of big capacity screw presses</i>	29
B. Pajin, I. Radujko, J. Jurić, Lj. Dokić, D. Šoronja-Simović, E. Dimić UTICAJ EMULGATORA NA FIZIČKA I KRISTALIZACIONA SVOJSTVA NAMENSKIH MASTI SMANJENOG SADRŽAJA TRANS MASNIH KISELINA <i>The influence of new generation of emulsifiers on physical and crystallization characteristics of edible fat for cookies production</i>	35
T. Premović, E. Dimić, R. Romanić, A. Takači UTICAJ SADRŽAJA NEČISTOĆA I LJUSKE SEMENA NA SENZORSKA SVOJSTVA HLADNO PRESOVANOG ULJA SUNCOKRETA <i>Influence of impurities and hull content of seed on sensory characteristics of cold pressed sunflower oil</i>	39
R. Romanić, E. Dimić OKSIDATIVNA STABILNOST HLADNO CEĐENOOG ULJA SUNCOKRETA OLEINSKOG TIPO PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA <i>Oxidative stability of cold pressed oleic type sunflower oil at higher temperatures</i>	45
B. Šojić, Lj. Petrović, T. Tasić, V. Tomović, S. Savatić, P. Ikonić, M. Jokanović, N. Džinić OKSIDATIVNE PROMENE NA LIPIDIMA PETROVACKE KOBASICE (PETROVSKÁ KLOBÁSA) TOKOM TRADICIONALNE PROIZVODNJE <i>Lipid oxidative changes in the Petrovacka sausage (Petrovská klobásę) during traditional production</i>	51
V. Vujasinović, E. Dimić, R. Romanić, A. Takači, Zoran Nikolovski, Vladimir Šarac UTICAJ TERMIČKE OBRADE NA OKSIDATIVNU STABILNOST DEVIČANSKOG ULJA SEMENA TIKVE GOLICE <i>Influence of thermal treatment on oxidative stability of virgin naked pumpkin seed oil</i>	57
Stručni radovi	
<i>Professional papers</i>	
30 godina postojanja i rada Poslovne zajednice „INDUSTRIJSKO BILJE“ 1980-2010.	61
O. Čurović, N. Vuković PROIZVODNJA ULJARICA U SRBIJI U 2009. GODINI	63
S. Mitrović, Z. Sandić, I. Tot, D. Antić POSTUPAK PRERADE SOJE U INDUSTRIJI ULJA DIJAMANT A.D.	67
B. Pavlović, N. Vuković, O. Čurović PRERADA ULJARICA U SRBIJI U 2009. GODINI	71
A. Stanković, Z. Nikolovski, V. Šarac IZBOR TIPO RAFINACIJE SOJINOG ULJA PRI PROIZVODNJI BIODIZELA	75

Izdavač
Publisher

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet; Institut za ratarstvo i povrtarstvo;

DOO "Industrijsko bilje", Novi Sad

University of Novi Sad, Faculty of Technology; Institute of Field and Vegetable Crops;

"Industrial crops", Novi Sad

Savetodavni odbor
Advisory Board

Dr Etelka Dimić, dr Zoltan Zavargo, dr Sonja Đilas, Ljiljana Mareš, dipl. ing., Slavko Zečević, dipl. ing., Slobodan Mitrović, dipl. ing., Zorica Belić, dipl. ing., Nada Grbić, dipl. ing., Bogoljub Vujčić, dipl. ing., Dušan Nikolić, dipl. ing.

Članovi Savetodavnog odbora iz inostranstva

Advisory Board Members from Abroad

Dr. Gerhard Jahreis, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany; Dr. Werner Zschau, Wörthsee, Germany; Dr. Nedyalka Yanishlieva, Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria; Dr. Mirjana Bocevska, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia; Dr. Đerđ Karlović, Bunge Europe, Margarine Center of Expertise, Kruszwica, Poland; Dr Vlatko Marušić, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, Hrvatska

Uređivački odbor
Editorial Board

Dr Etelka Dimić, Zoran Nikolovski, dipl. ing., mr Zvonimir Sakač

Glavni i odgovorni urednik

Editor in Chief

Dr Etelka Dimić

Urednik

Co-Editor

Dr Olga Čurović

Tehnički urednik

Technical Editor

Vjera Vukša, dipl. ing.

Adresa redakcije

Editorial Board Address

**Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Tehnologija biljnih ulja i proteina,
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Republika Srbija,**

Telefon: 021-485-37-00; Fax: 021-450-413; E-mail: edimic@uns.ac.rs

***University of Novi Sad, Faculty of Technology, Vegetable oils and proteins technology,
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Republic of Serbia,***

Telefon: 021-485-37-00; Fax: 021-450-413; E-mail: edimic@uns.ac.rs

Tiraž

Number of copies

150

Štampa

Print

Štamparija "FELJTON", 21000 Novi Sad, Stražilovska 17, Republika Srbija

UTICAJ ROKOVA SETVE NA SADRŽAJ ULJA SUNCOKRETA

Igor Balalić, Jovan Crnobarac, Miroslav Zorić

U cilju ispitivanja glavnih efekata (hibrid, rok setve) i interakcije (hibrid × rok setve) za sadržaj ulja suncokreta, izveden je trogodišnji eksperiment (2005, 2006, 2007). U ogled su bila uključena tri hibrida (Miro, Rimi, Pobednik) i osam rokova setve. Primjenjen je AMMI (Additive Main Effects and Multiplicative Interaction) model koji osim glavnih efekata (hibrid, rok setve) otkriva i interakciju. Interakcija je prikazana pomoću AMMI1 biplota. Sadržaj ulja bio je u najvećoj meri pod uticajem hibrida (69,6%), godine ispitivanja (10,3%) i roka setve (6,8%). Sve interakcije, izuzev interakcije drugog reda, pokazale su značajnost. AMMI ANOVA pokazala je visoku značajnost samo prve glavne komponente (IPC1). Hibridi Miro i Pobednik imali značajno veći sadržaj ulja u odnosu na Rimi. I rokovi setve imali su značajnog uticaja na sadržaj ulja. Najveću stabilnost za sadržaj ulja imao je hibrid Miro. Grafički prikaz AMMI1 u obliku biplota omogućava izbor stabilnih hibrida i rokova setve za poželjne osobine suncokreta.

Ključne reči: *Helianthus annuus L., sadržaj ulja, rok setve, AMMI model*

EFFECT OF PLANTING DATE ON OIL CONTENT IN SUNFLOWER

In order to investigate the main effects (hybrid, planting date) and interaction (hybrid × planting date) a three year experiment (2005, 2006, 2007) was carried out. Three hybrids (Miro, Rimi, Pobednik) and eight planting dates were included in the experiment. AMMI (Additive Main Effects and Multiplicative Interaction) model was performed, which evaluates main effects and also interaction. The interaction was detected by using AMMI1 biplot. Oil content was predominantly influenced by hybrids (69,6%), after that by the year of investigation (10.3%) and by planting date (6.8%). All interactions, excluding second degree interaction, were highly significant. AMMI ANOVA showed highly significant differences only for first principal component (IPC1). Hybrids Miro and Pobednik had significantly higher oil content in relation to Rimi. Planting dates showed also significant effects on oil content. Hybrid Miro showed highest stability for oil yield. Graphical presentation of AMMI1 in the form of biplot could facilitate the choice of stable hybrids and planting dates for desired characters in sunflower.

Key words: *Helianthus annuus L., oil content, planting date, AMMI model*

UVOD

Suncokret se u periodu od 2003-2007. godine gaji na blizu 23 miliona hektara u preko 60 zemalja sveta (FAOSTAT, 2007) sa prosečnim prinosom od 1,3 t/ha. Rangira se sa sojom, uljanom repicom i kikirikijem kao jedna od četiri najvažnije jednogodišnje biljne vrste koja se gaji za jestivo ulje (Putt, 1997, de Rodriguez i sar. 2002, Šimić i sar. 2008, Foster i sar. 2009). Prinos semena varira od 0,5 do 3,6 t ha⁻¹ (Krizmanić i

sar. 2006). Ulje suncokreta predstavlja i dobar izvor tokoferola i fitosterola, koji mogu imati pozitivan efekat na zdravlje ljudi (Gotar i sar. 2008). S obzirom na činjenicu da je interakcija različitim komponenata koje utiču na proizvodnju prisutna u poljoprivredi, treba da se primene odgovarajuće statističke metode, koje će što efikasnije oceniti uzroke interakcije (u našem slučaju interakciju hibrid × rok setve). Među multivarijacionim metodama, poslednjih godina, jedan od najznačajnijih i najviše korišćenih je metod glavnih efekata i višestruke interakcije (AMMI - Additive Main Effects and Multiplicative Interaction) prema Gauch i Zobel (1996).

Igor Balalić, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad; Jovan Crnobarac, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad; Miroslav Zorić, Tehnološki fakultet, Novi Sad

Ovom se analizom otkriva visoko značajna komponenta interakcije koja ima odgovarajuće agronomsko značenje.

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj hibrida i roka setve na sadržaj ulja, kao i da se oceni interakcija hibrid \times rok setve, tj. da se od ispitivanih hibrida i rokova izdvoje najstabilniji u trogodišnjem periodu.

MATERIJAL I METOD RADA

U cilju ocene glavnih efekata (hibrid, rok setve) i interakcije (hibrid \times rok setve) odabrana su tri hibrida suncokreta (Miro, Rimi, Pobednik). Posejani u osam različitih rokova (počev od 20. marta do 1. juna sa intervalom od 10 dana). Eksperiment je izведен na oglednom polju Instituta za ratarstvo i povrtarstvo na Rimskim Šančevima, u toku tri godine (2005, 2006, 2007). Ogled je postavljen po slučajnom blok sistemu u 4 ponavljanja. Sadržaj ulja određen je metodom nuklearne magnetne rezonance (NMR), prema Granlund i Zimmerman (1975), i izražen u procentima.

Obrada podataka, korišćenjem ANOVA višefaktorijskog ogleda urađena je u programu Statistica 8.0. AMMI analiza varijanse izračunata je primenom programa GenStat 9.0 (trial version). Interakcija je prikazana pomoću AMMI1 biplota, pri čemu su glavni efekti (rok setve, hibrid) predstavljeni na apscisi, a vrednosti prve IPC1 za hibride i rokove na ordinati. Za izradu biplota korišćen je excel (macro) prema Lipkovich i Smith (2002).

REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj ulja u semenu suncokreta zavisio je od godine, hibrida, kao i od roka setve. Rezultati ANOVA pokazuju da je hibrid (69,6%) imao najveći udeo u formiranju ove osobine, zatim godina ispitivanja (10,3%) i rok setve (6,8%). Sve interakcije, bile su takođe značajne, izuzev interakcije drugog reda (Tab. 1). Rezultati de la Vega i Hall (2002b) ukazuju da je glavni izvor varijacije za sadržaj i prinos ulja bio rok setve, mada su i ostali faktori bili značajni. Značajan uticaj roka setve na sadržaj ulja ističu i Killi i Altunbay (2005).

Na osnovu trogodišnjih rezultata može se konstatovati da je kod hibrida Rimi, koji se inače odlikuje nižim sadržajem ulja, srednja vrednost u trogodišnjem proseku bila najniža, dok su Miro i Pobednik imali značajno veći sadržaj ulja. Hibrid Pobednik je imao značajno veći sadržaj ulja od hibrida Miro. Između rokova setve postojale su

značajne razlike u sadržaju ulja u trogodišnjem proseku, s tim da je u R2, R4 i R5 došlo do najvećeg nakupljanja ulja, zatim vrednosti opadaju do R7 i R8, kada su one bile najniže (Tab. 2). Naši rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Crnobarac i sar. (2006) da sadržaj ulja kod ispitivanih hibrida raste do srednjih rokova setve, a zatim se smanjuje.

Tabela 1. ANOVA sadržaja ulja suncokreta
Table 1. ANOVA for oil content in sunflower

Izvor varijacije Source of variation	df	SS (%)	MS	P
Pon. Rep.	3	0,3	6	0,183
Godina (G) Year	2	10,3	302**	0,000
Hibrid (H) Hybrid	2	69,6	2049**	0,000
Rok setve (R) Planting date	7	6,8	57**	0,000
G \times H	4	3,7	55**	0,000
G \times R	14	5,5	23**	0,000
H \times R	14	1,5	6**	0,040
G \times H \times R	28	2,2	5	0,150
Pogreška - Error	213		4	

*P < 0,05; **P < 0,01

U proseku za sve rokove setve, hibridi su se značajno razlikovali u sadržaju ulja tokom 2005. godine. Pri tome je hibrid Rimi imao značajno najniži sadržaj ulja, dok se hibridi Miro i Pobednik nisu značajno razlikovali u ovoj osobini. Tokom 2006 i 2007. godine između sva tri hibrida utvrđene su značajne razlike u sadržaju ulja, pri čemu je Pobednik imao značajno najveću srednju vrednost za ovu osobinu (Tab. 2). Varijacija sadržaja ulja, izražena preko koeficijenta varijacije, iznosila je oko 9,7%, što se podudara sa rezultatima drugih autora. Tako je Nel (2001) dobio CV=3%, a Escalante-Estrada i Rodriguez-Gonzales (2008) CV=6%. Sadržaj ulja uglavnom je determinisan dužinom trajanja perioda od cvetanja do fiziološke zrelosti, kako su utvrdili Gontcharov i Zaharova (2008). U sušnim godinama sadržaj ulja je niži nego u vlažnim, naročito ukoliko se nedostatak vlage javlja u periodu cvetanje - sazrevanje (Marinković i sar. 2003).

Posmatrajući AMMI analizu sadržaja ulja u trogodišnjem periodu, vidi se da su oba glavna efekta bila visoko značajna, ali je veću značajnost imao hibrid. Interakcija je pokazala visoku značajnost i njenim razlaganjem dobijene su dve IPC komponente, od kojih je samo IPC1 pokazala visoku značajnost (Tab. 3).

Tabela 2. Srednje vrednosti sadržaja ulja (%) suncokreta
Table 2. Mean values for oil content (%) in sunflower

Godina (G)	Hibrid (H)	Rok setve (R)								Prosek (G×H)	Prosek (G)
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8		
2005	Miro	44,96	46,73	47,29	47,34	49,18	46,12	40,97	41,07	45,45	43,67
	Rimi	41,81	41,23	39,97	41,80	42,37	39,86	36,12	35,81	39,87	
	Pobednik	49,12	50,40	45,28	44,12	47,13	45,02	41,72	42,70	45,69	
Prosek		45,30	46,12	44,18	44,42	46,23	43,67	39,60	39,86		
2006	Miro	48,97	48,71	50,00	50,70	51,45	50,20	48,60	46,83	49,43	47,07
	Rimi	42,14	42,36	42,80	42,12	41,54	41,33	40,39	40,11	41,60	
	Pobednik	50,71	50,98	52,13	51,52	49,65	48,88	48,20	49,44	50,19	
Prosek		47,27	47,35	48,31	48,11	47,55	46,81	45,73	45,46		
2007	Miro	47,78	48,04	48,04	49,17	49,93	48,54	48,93	48,48	48,61	46,25
	Rimi	39,46	41,69	37,26	40,76	39,88	38,21	39,71	39,87	39,60	
	Pobednik	48,29	51,36	50,06	51,65	52,65	50,33	49,49	50,40	50,53	
Prosek		45,17	47,03	45,12	47,19	47,49	45,69	46,04	46,25		
Prosek (3 god.)	Miro	47,23	47,82	48,44	49,07	50,19	48,29	46,17	45,46	47,83	
	Rimi	41,14	41,76	40,01	41,56	41,27	39,80	38,74	38,59		
	Pobednik	49,37	50,91	49,16	49,10	49,81	48,08	46,47	47,51		
Prosek		45,91	46,83	45,87	46,58	47,09	45,39	43,79	43,86		

CV (%) 9,7

LSD	G	H	R	G × H	G × R	H × R	G × H × R
0,05	0,54	0,54	0,89	0,95	1,54	1,54	2,68
0,01	0,72	0,72	1,18	1,26	2,06	2,06	3,57

LSD	2005			2006			2007		
	H	R	H × R	H	R	H × R	H	R	H × R
0,05	1,25	2,03	0,64	0,52	0,90	0,27	0,90	1,43	0,47
0,01	1,67	2,72	0,86	0,69	1,21	0,36	1,21	1,91	0,62

Tabela 3. AMMI analiza varijanse sadržaja ulja suncokreta

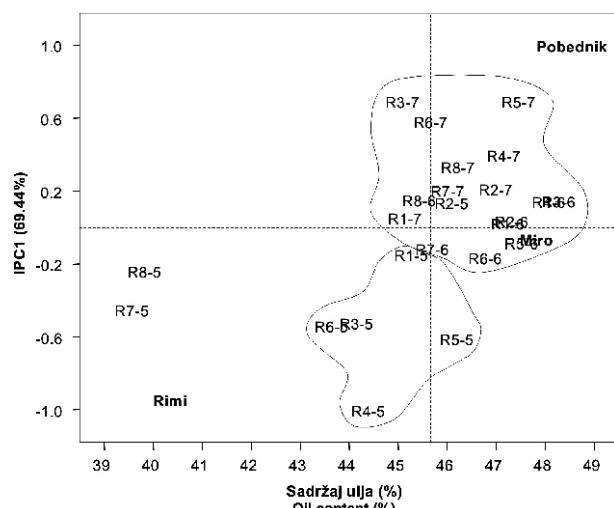
Table 3. AMMI analysis of variance for oil content in sunflower

Izvor varijacije Source of variation	df	SS (%)	MS	P
Pon. ¹ Rep.	72	5,2	4,5	0,037
Hibrid (H) Hybrid	2	66,2	2049,4***	0,000
Rok setve (R) Planting date	23	21,5	57,8**	0,000
H × R	46	7,1	9,6**	0,000
IPC1	24	69,4	12,8**	0,000
IPC2	22	30,6	6,1*	0,011
Pogreška Error	144		3,2	

¹svi izvori varijacije testirani su u odnosu na pogrešku

¹tested with respective mean square error term

*P < 0,05; **P < 0,01



Grafik 1. AMMI1 grafikon za sadržaj ulja suncokreta (2005, 2006, 2007)

Figure 1. AMMI1 biplot for oil content in sunflower (2005, 2006, 2007)

Primenom AMMI1 grafikona izvršeno je grupisanje hibrida na osnovu njihove reakcije prema rokovima setve u trogodišnjem periodu. Na osnovu ocene stabilnosti hibrida i rokova setve za sadržaj ulja na AMMI1 grafikonu uočava se najveća stabilnost hibrida Miro, dok su Rimi i Pobednik bili manje stabilni za ovo svojstvo. Pri tome je Pobednik imao značajno veću srednju vrednost, a Rimi značajno manju srednju vrednost sadržaja ulja (Graf. 1).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata trogodišnjih ispitivanja sadržaja ulja suncokreta mogu se izvesti sledeći zaključci:

Rezultati ANOVA pokazuju da je hibrid imao najveći uticaj na sadržaj ulja (69,6%), zatim godina ispitivanja (10,3%) i rok setve (6,8%). Sve interakcije, izuzev interakcije drugog reda, pokazale su značajnost.

U trogodišnjem proseku hibridi Miro i Pobednik imali značajno veći sadržaj ulja u odnosu na Rimi.

Rokovi setve imali su uticaja na sadržaj ulja, s tim da je u R2, R4 i R5 došlo do najvećeg nakupljanja ulja, zatim vrednosti opadaju do R7 i R8, kada su one bile najniže.

Interakcija hibrid × rok setve pokazala je značajnost i njenim razlaganjem dobijene su dve IPC ose, ali je samo IPC1 bila visoko značajna.

Na osnovu AMMI1 grafikona uočava se najveća stabilnost hibrida Miro, dok su Rimi i Pobednik bili manje stabilni za sadržaj ulja.

Grafički prikaz AMMI1 u obliku biplota omogućava izbor stabilnih hibrida i rokova setve za poželjne osobine suncokreta.

LITERATURA

1. Crnobarac J., Dušanić N., Balalić I., i Jacimović G. (2006). Uporedna analiza proizvodnje suncokreta u 2004. i 2005. godini. Zbornik radova, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, sv. 42, 75-85.
2. de la Vega i Hall (2002). Effects of planting date, genotype, and their interactions on sunflower yield: II. Components of oil yield. Crop Sci. 42:1202-1210.
3. de Rodriguez DJ., Phillips BS., Rodriguez-Garcia R., and Angulo-Sanchez JL. 2002. Grain yield and fatty acid composition of sunflower seed for cultivars developed under dry land conditions. In: Janick J., and Whipkey A. (eds), Trends in new crops and new uses. ASHS Press, Alexandria, VA, 139-142.
4. Escalante-Estrada JA., and Rodriguez-Gonzales MT. (2008). Sunflower (*Helianthus annuus* L.) at Mexico highlands. Proc. 17th International Sunflower Conf., Cordoba, Spain, 411-415.
5. Gauch HG., and Zobel RW. AMMI analysis of yield trials. (1996) In: Kang MS., Gauch HG. (Eds.). Genotype by environment interaction. CRS Press, Boca Raton, Florida USA, 85-122.
6. Gontcharov S., and Zaharova M. (2008). Vegetation period and hybrid sunflower productivity in breeding for earliness. Proc. 17th International Sunflower Conf., Cordoba, Spain, 531-533.
7. Gotar AA., Berger M., Labalette F., Centis S., Dayde J., and Calmom A. (2008). Estimation of breeding potential for tocopherols and phytosterols in sunflower. Proc. 17th International Sunflower Conference, Cordoba, Spain, 555-559.
8. Granlund M., Zimmerman DC. (1975). Effect of drying conditions on oil contents of sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed determined by wide-line Nuclear Magnetic Resonance (NMR). North Dakota Acad. Sci. Proc. 27:128-132.
9. FAOSTAT 2007. <http://www.faostat.org>
- 10 Foster R., Williamson CS. and Lunn J. Culinary oils and their health effects. Nutrition Bulletin 34(1):4-47, 2009.
11. Killy F., and Altunbay SG. (2005). Seed yield, oil content and yield components of confection and oilseed sunflower (*Helianthus annuus* L.) cultivars planted in different days. J. Agric. and Biology 7:21-24.
12. Krizmanić M., Mijić A., Liović I., Bilandžić M., and Duvnjak T. (2006). Sunflower breeding at the Agricultural Institute Osijek. Helia 29:153-158.
13. Lipkovich I., Smith EP. (2002). Biplot and singular value decomposition macros for Excel. <http://filebox.vt.edu/stats/artsci/vining/keying/biplot/.doc>
14. Marinković R., Dozet B., i Vasić D. 2003. Oplemenjivanje suncokreta. Monografija. Novi Sad, pp., 367.
15. Nel AA. (2001). Determinants of sunflower seed quality for processing. PhD thesis. University of Pretoria. South Africa.
16. Putt ED. (1997). Early history of sunflower. In: Schneiter AA (Ed.) Sunflower technology and production. Agronomy, Madison, Wisconsin, USA 35:1-10.
17. Šimić B., Čosić J., Liović I., Krizmanić M., and Poštić J. (2008). The influence of weather conditions on economic characteristics on sunflower hybrids in macro experiments from 1997 to 2007. Proc. 17th International Sunflower Conference, Cordoba, Spain, 261-263.

PROMJENE UKUPNOG SADRŽAJA FENOLA U MASLINOVOM ULJU TOKOM SKLADIŠTENJA

Selma Čorbo, Đani Đorđević

Među biljnim uljima, maslinovo ulje je specifično zbog nutricionističkih i organoleptičkih osobina. Sadržaj fenola je jedan od činioca specifičnih nutricionističkih i organoleptičkih karakteristika maslinovog ulja. Fenoli u maslinovom ulju djeluju kao prirodni antioksidansi i mogu djelovati kao prevencija nekim bolestima.

Cilj istraživanja je bio da se prate promjene ukupnog sadržaja fenola u uzorcima maslinovog ulja tokom 3 i 24 mjeseca skladištenja, u različitim uslovima čuvanja na svjetlu i u tami. Za ispitivanje su korištene tri vrste maslinovog ulja (ekstra djevičansko maslinovo ulje, rafinirano maslinovo ulje i miješano maslinovo ulje sastavljeno od rafinisanog i djevičanskog maslinovog ulja).

Na osnovu dobivenih rezultata sagledao se uvid u promjene sadržaja fenola u uzorcima maslinovog ulja, čuvanog u navedenim uslovima. Zapaženo je da kako vremenski period skladištenja tako i uvjeti čuvanja značajno utiču na sadržaj fenola u maslinovom ulju. Nakon 24 mjeseca skladištenja, došlo je do znatnog smanjenja sadržaja fenola kod svih ispitivanih uzoraka maslinovog ulja.

Ključne riječi: maslinovo ulje, sadržaj fenola, uvjeti skladištenja

CHANGES OF TOTAL PHENOLIC COMPOUNDS CONTENT IN OLIVE OIL DURING STORAGE

Among vegetable oils, the olive oil is specific due to its nutritional and sensory characteristics. The total phenolic compounds content is one of the factors of the specific nutritional and sensory characteristics of olive oil. In olive oil the phenolic compounds act as natural antioxidants and may contribute to the prevention of several human diseases.

The aim of this study was to track the changes of the total phenolic compounds content in the samples of olive oil during 3 and 24 months of storage under different conditions in daylight and in the dark. Three types of olive oil (extra virgin olive oil, refined and mixed olive oil) were used for this research.

The results showed changes of total phenolic compounds content in olive oil samples. It was noticed that the storage period as well as the storage conditions significantly influence the total phenolic compounds content in olive oil.

After 24 months of storage, the content of phenolic compounds in all tested samples of olive oil decreased.

Key words: olive oil, phenolic compounds content, storage conditions

UVOD

Maslinovo ulje je bitan dio mediteranske ishrane jer je važan izvor prirodnih fenolnih antioksidanata. Maslina je uvek bila simbol za izobilje, simbol slave i mira. Njene grančice koristile su se za krunisanje prijateljskih igara i krvavih ratova (Carrasco-Pancorbo i sar., 2005; Conde i sar., 2008). Prema nekim autorima fenoli su jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na

oksidativnu stabilnost maslinovog ulja i ujedno su najodgovorniji za veliku otpornost maslinovog ulja prema oksidaciji. U maslinovom ulju su zastupljeni od 50 do 500 mg/kg. Tlo, područje uzgoja, klima i kultivar neki su od parametara koji utiču na sadržaj fenola u maslinovom ulju (Tura i sar., 2007; Giovannini i sar., 1999).

Proizvodnja maslinovog ulja visoke kvalitete podrazumijeva čitav niz koraka, od primjene odgovarajućih agrotehničkih mjera u masleniku (gnojidba, rezidba, navodnjavanje, zaštita od bolesti i štetočina), preko pravilne berbe ploda i postupanja s istim do trenutka prerade u uljari i

na kraju do pravilnog skladištenja. Nepravilnim čuvanjem i skladištenjem maslinovog ulja dolazi do nepovratnog gubitka kvalitete proizvoda. Zato je od izuzetne važnosti na pravilan način čuvati proizvedeno ulje i skladištiti ga u odgovarajućim spremnicima kako bi izbjegli opadanje kvalitete (Žinetić i Gugić, 2005). Potrošnja maslinovog ulja u cijelom svijetu, pa tako i u Bosni i Hercegovini, u stalnom je porastu, prvenstveno zbog bolje informisanosti ljudi o prednostima korištenja maslinovog ulja u odnosu na druga biljna ulja. Biljna ulja sve više zamjenjuju mast i goveđi loj koji su nekada bili glavni izvor masti u ishrani ljudi. Ova promjena desila se uglavnom zbog potražnje za proizvodima koji kombiniraju ugodan okus i nutricionističke prednosti (Aparicio i Aparicio-Ruiz, 2000).

Na ispitivanju kvaliteta i stabilnosti ekstra djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja dobivenog različitim tehnološkim postupcima, do sada su rađena mnoga istraživanja koja će

poslužiti kao komparacija za donošenje zaključaka i konačnih vlastitih rezultata.

Cilj istraživanja je bio da se prate promjene sadržaja ukupnih fenola nakon 3 i 24 mjeseca skladištenja na svjetlu i u tami.

Kao rezultat su se dobili podaci o tome da li navedeni različiti uslovi čuvanja utiču na promjenu sadržaja ukupnih fenola.

MATERIJAL I METODE RADA

Za materijal u izradi ovog rada korištene su tri grupe maslinovog ulja: ekstra djevičansko, rafinisano i miješano maslinovo ulje.

Prije vršenja analiza uzorci su razdijeljeni u tamne boce i čuvani 3 i 24 mjeseca u adekvatnim uslovima do momenta vršenja analiza. Od ukupnog broja uzorka (18), devet uzorka je čuvano na dnevnom svjetlu ($+18^{\circ}\text{C}$), a drugih devet u tami ($+5^{\circ}\text{C}$) (hladna i mračna prostorija). Oznake uzorka u zavisnosti od uslova skladištenja date su u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake uzorka u zavisnosti od uslova skladištenja
Table 1. Signs of samples according to type of storage

Vrsta maslinovog ulja Type of olive oil	Zemlja porijekla Country of origin	Uslovi čuvanja - Storage condition	
		Svetlo ($+18^{\circ}\text{C}$) Day/light	Tama ($+5^{\circ}\text{C}$) Dark
Ekstra djevičansko	Hrvatska	1a1	1a2
	Italija	1b1	1b2
	Hrvatska	1c1	1c2
Rafinisano	Španija	2a1	2a2
	Španija	2b1	2b2
	Italija	2c1	2c2
Miješano	Italija	3a1	3a2
	Italija	3b1	3b2
	Španija	3c1	3c2

Za određivanje prisustva fenola u maslinovom ulju nakon 3 mjeseca (metoda 1) i 24 mjeseca (metoda 2) u različitim uslovima čuvanja, primjenjene su dvije različite metode.

Metoda 1: Ukupni hidrofilni fenoli ekstrahovani su sa rastvorom metanola i vode, 80:20. Ukupni sadržaj fenola u uzorcima određen je spektrofotometrijski prema Folin-Ciocalteau metodi (Kulišić i sar., 2004). Omjer od 0.25 ml uzorka pomiješano je sa 0.50 ml Folin-Ciocalteau reagensa i sa 3.75 ml 20% Na_2CO_3 rastvora. Uzorak je razblažen sa 25 ml vode. Nakon 2 sata inkubacije, apsorbanca svih uzorka mjerena je na 765 nm koristeći Shimadzu UV visible spectrophotometer UV mini-1240. Ukupna količina fenola izmjerena je pomoću baždarene krive galne kiseline (Ough i Amerine, 1998).

UV/VIS. Ukupna količina fenola izmjerena je pomoću baždarene krive galne kiseline.

Metoda 2: Ukupni fenoli određeni su spektrofotometrijski pomoću metode koja se temelji na kolornoj reakciji fenola s Folin-Ciocalteau reagensom. Količina od 1 ml uzorka pomiješana je sa 15 ml destilirane vode, 5 ml F. C. reagensa i sa 15 ml 20% Na_2CO_3 rastvora. Poslije 2 sata inkubacije apsorbanca svih uzorka mjerena je na 765 nm koristeći Shimadzu UV visible spectrophotometer UV mini-1240. Ukupna količina fenola izmjerena je pomoću baždarene krive galne kiseline (Ough i Amerine, 1998).

Statistička obrada podataka i komparacija rezultata urađena su t-testom ($p<0.05$, signifikant-

tna razlika), primjenom statističkog paketa Excel 2003. Cilj primjene t-testa je istražiti postojanje statistički značajnih razlika srednjih vrijednosti u sadržaju fenola u ulju nakon 3 i 24 mjeseca u različitim uslovima skladištenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati analize sadržaja fenola u uzorcima maslinovog ulja, nakon 3 i 24 mjeseca skladištenja na svjetlu i u tami, dati su u tabeli 2.

Sadržaj fenola u uzorcima ekstra djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja nakon 3 mjeseca skladištenja kretao se od 2600 mg/kg kod uzorka 1a1 do 7600 mg/kg kod uzorka 1a2. Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani u tami imali su za 0.26% veći sadržaj fenola u odnosu na iste

uzorke čuvane na svjetlu. Prema rezultatima (Beltran i sar., 2007), sadržaj fenola kod ekstra djevičanskog maslinovog kretao se od 670 do 1295 mg/kg. Caro A.Del i sar., 1992, ustanovili su da je kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja, sadržaj ukupnih fenola nakon 16 mjeseci skladištenja bio je manji za 40%, nakon četiri mjeseca čuvanja iznosio je 336 mg/kg, a poslije 16 mjeseci 248 mg/kg. Prema rezultatima (Vacca i sar., 2006), kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvanog šest mjeseci, sadržaj ukupnih fenola iznosio je 161,75 mg/kg, a nakon 18 mjeseci 105,48 mg/kg, što potvrđuje konstataciju da se dužim čuvanjem sadržaj fenola smanjuje, što su i pokazali naši rezultati i rezultati ostalih navedenih autora.

Tabela 2. Sadržaj fenola u uzorcima maslinovog ulja nakon skladištenja 3 i 24 mjeseca na svjetlu i u tami

Table 2. Total phenolic compounds content in of olive oil samples after 3 and 24 months of storage in day/light and in the dark

Šifre uzorka <i>Sample sign</i>	Sadržaj fenola 3 mjeseca (mg/kg) <i>Phenol content 3 months (mg/kg)</i> Metoda 1	Sadržaj fenola 24 mjeseca (mg/kg) <i>Phenol content 24 months (mg/kg)</i> Metoda 2	t-test <i>p value</i>
1a1	2600	443	0.0467 S*
1b1	2900	370	
1c1	6600	463	
1a2	7600	408	0.0342 S
1b2	4200	466	
1c2	2800	336	
2a1	2700	496	0.0058 VS**
2b1	4400	139	
2c1	4100	68	
2a2	5700	455	0.0073 VS
2b2	2800	84	
2c2	3500	68	
3a1	5000	86	p < 0.0001 VS**
3b1	4700	49	
3c1	4600	89	
3a2	1700	76	0.0128 S
3b2	3700	58	
3c2	3900	51	

*S – značajna razlika ($p < 0.05$) significant difference

**VS – vrlo značajna razlika ($p < 0.01$) very significant difference

Sadržaj fenola kod svih uzoraka rafinisanog maslinovog ulja čuvanog u tami bio je veći za 0,07%, u odnosu na uzorke čuvane na svjetlu. Prema rezultatima (Sharma i sar., 2006), sadržaj fenola kod rafinisanog maslinovog ulja kretao se od 91 mg/kg do 238 mg/kg, nakon dva mjeseca

skladištenja u staklenim bocama, dok su se naši rezultati kretali od 2700 mg/kg do 5700 mg/kg, što znači da naši rezultati znatno odstupaju od rezultata navedenih autora.

U uzorcima miješanog maslinovog ulja, nakon tri mjeseca skladištenja, najmanji sadržaj fenola

imao je uzorak 3a2 (1700 mg/kg), čuvan u tami, a najveći 3a1 (5000 mg/kg), čuvan na svjetlu. Uzorci miješanog maslinovog ulja, čuvani na svjetlu, imali su za 0,50% veći sadržaj fenola u odnosu na iste uzorke čuvane u tami.

Najmanji sadržaj fenola među uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja, nakon 24 mjeseca skladištenja na svjetlu i u tami, imali su uzorci 1b1 i 1c2 (3376-336 mg/kg) dok je najveći sadržaj fenola bio kod uzorka 1c1 i 1b2 (463-446 mg/kg). Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani na svjetlu, nakon 24 mjeseca, imali su približno jednak sadržaj fenola u poređenju sa istim uzorcima čuvanim u tami. Gomez-Alonso i sar., 2005, ustanovili su da se sadržaj fenola smanji od 43% do 73% u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja, nakon 21 mjeseci skladištenja u tami. Sadržaj fenola u našim uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja bio je niži za 88% do 94% nakon 24 mjeseca skladištenja. Prema rezultatima (Bešter i sar., 2008), sadržaj fenola kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja kretao se od 176 mg/kg do 240 mg/kg, nakon termalnog tretmana 142 sata na 100°C, dok su se naši rezultati bili viši i iznosili su od 336 mg/kg do 466 mg/kg.

Među uzorcima rafinisanog maslinovog ulja sadržaj fenola, nakon skladištenja 24 mjeseca na svjetlu i u tami, kretao se od 68 mg/kg do 139 mg/kg kod uzorka 2b1, 2c1, 2b2, 2c2, a u uzorcima 2a1, 2a2 od 455 mg/kg do 496 mg/kg. Prema rezultatima (Sharma i sar., 2006), sadržaj fenola kod rafinisanog maslinovog ulja kretao se od 860 mg/kg do 980 mg/kg, nakon šest mjeseci skadištenja u tamnim staklenim bocama, dok su se naši rezultati pokazivali vrijednosti od 68 mg/kg do 496 mg/kg, što znači da značajnije odstupaju od rezultata navedenih autora.

Svi ispitivani uzorci rafinisanog i miješanog maslinovog ulja, imali su približno jednak sadržaj fenola, nakon 24 mjeseca skladištenja na svjetlu i u tami.

Signifikantna je statistička razlika među svim uzorcima maslinovog ulja čuvanih na svjetlu i u tami u vremenskom periodu 3 i 24 mjeseca, dok je statistički vrlo signifikantna razlika među uzorcima rafinisanog i miješanog maslinovog ulja čuvanog na svjetlu u periodu 3 i 24 mjeseca.

ZAKLJUČAK

Kod svih ispitivanih uzorka sadržaj fenola ne odstupa značajno od rezultata koje navode drugi autori. Uzorci ekstra djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja, nakon tri mjeseca skladištenja, čuvani na svjetlu imali su manji sadržaj fenola u

odnosu na iste uzorke koji su čuvani u tami, te se može zaključiti da će njihova održivost biti kraća. Zapaženo je da su uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali veći postotak fenola u odnosu na iste uzorke čuvane u tami, nakon tri mjeseca skladištenja.

Sadržaj fenola u svim uzorcima maslinovog ulja značajno se smanjio nakon 24 mjeseca skladištenja u poređenju sa dobivenim rezultatima nakon tri mjeseca skladištenja na svjetlu i u tami. Svi uzorci maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su približno jednak sadržaj fenola u odnosu na iste uzorke čuvane u tami, nakon 24 mjeseca skladištenja.

Čuvanje maslinovog ulja na svjetlu (+18°C) i u tami (+5°C), značajno je uticalo na promjenu sadržaja fenola uzorka maslinovog ulja, nakon vremenskog perioda 3 i 24 mjeseca skladištenja. Velike vrijednosti u sadržaju fenola posebno nakon tri mjeseca čuvanja u komparaciji sa rezultatima koji su dobiveni nakon 24 mjeseca čuvanja u različitim uslovima su posljedica dužine čuvanja i jedna od mogućnosti su primjenjene različite metode (metoda 1 i 2) koje su korištene za ispitivanje sadržaja ukupnih fenola u ispitivanim uzorcima maslinovog ulja.

LITERATURA

1. Aparicio R., Aparicio-Ruiz R. (2000). Authentication of vegetable oil by chromatographic techniques. *J Chromatogr A.*, 881: 93-104.
2. Bešter E., Butinar B., Bučar-Miklavčić M., Golob T. (2008). Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chemistry* 108:446-454.
3. Beltran G., Ruano M., Jimenez A., Uceda M., Aguilera M. P. (2007). Evaluation of virgin olive bitterness by total phenol content. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 198-197.
4. Carrasco-Pancorbo A., Cerretani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Del Carlo M., Gallina-Toschi T., Lercker G., Compagnone D., Fernandez-Gutierrez A. (2005). Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:8918-8925.
5. Caro A. Del., Vacca V., Poiana M., Fenu P., Piga A. (2006). Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (Bosana cv) from whole and de-stoned fruits. *Food Chemistry* 98, 311-316.
6. Conde C., Delrot S., Gerož H. (2008). Physiological biochemical and molecular

- changes occurring during olive development and ripening. *J Plant Physiol* 165: 1545-1562.
7. Giovannini C., Straface E., Modesti D., Coni E., Cantafiora A., De Vincenzi M., Malorni W., Massella R. (1999). Tyrosol, the major olive oil biophenol, protects against oxidized-LDL-induced injury in caco-2-cells. *Journal of Nutrition* 129:1269-1277.
8. Gomez-Alonso S., Mancebo-Campos V., Salvador MD., Fregapane G. (2005). Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil.
9. Kulišić T., Radonić A., Katalinić V., Miloš M. (2004). *Food Chem.*, 85 (4): 633.
10. Ough C.S., Amerine M.A. (1988). Methods for analysis of musts and wines. John Wiley and Sons, Inc. Second Edition. New York.
11. Sharma R., Sharma P. C., (2006). Storage behaviour of olive (*Olea Europea L.*) oil in different packages. *Journal of Scientific Industrial Research* 65:244-247.
12. Tura D., Gigliotti C., Pedo S., Foilla O., Bassi D., Serraiocco A. (2007). Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (*Olea Europea L.*) and correlations with oxidative stability. *Scientia Horticulturae* 112:108-119.
13. Vacca V., Caro D.A., Poiana M., Piga A. (2006). *Journal of Food Quality* 29, 139-150.
14. Žinetić M., Gugić M. (2005). Čuvanje djevičanskog maslinovog ulja. *Pomologija Croatica* 11:1-2.

EFEKAT BELOG LUKA I NEORGANSKOG BAKRA U ISHRANI BROJLERA NA NUTRITIVNI I TEHNOLOŠKI KVALITET MESA GRUDI

Natalija Džinić, Ljiljana Petrović, Marija Jokanović, Vladimir Tomović, Vidica Stanaćev, Vladislav Stanaćev

U radu je ispitana uticaj dodatka belog luka i prahu i neorganskog bakra (u obliku CuSO₄) u hrani za brojlere na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa grudi. Ispitivanja su obavljena na brojlerima hibridne linije Hubbard (n=120) podjeljenim u tri ogledne grupe: prva (kontrolna grupa K) je hranjena komercijalnom hranom za ishranu tovnih brojlera; druga (eksperimentalna grupa E-I) je hranjena komercijalnom hranom sa dodatkom 2% belog luka u prahu i treća (eksperimentalna grupa E-II) je hranjena hranom sa dodatkom 100ppm neorganskog bakra. Tov brojlerskih pilica trajao je 45 dana, a hrana i voda su obezbeđeni ad libitum u podnom sistemu tova.

Analiza dobijenih rezultata ukazuje da su dodati beli luk i neorganski bakar u hrani za brojlere uticali na kvalitet mesa. U mesu grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I utvrđen je statistički značajno ($P < 0,05$) veći sadržaj proteina i manji ($P < 0,05$) sadržaj masti u odnosu na eksperimentalnu grupu E-II. Relativni sadržaj proteina vezivnog tkiva u mesu grudi grupe E-I je statistički značajno manji ($P < 0,05$) u odnosu na kontrolnu grupu K. Nivo holesterola u mesu grudi brojlera je niži za 25% i 15% kod eksperimentalnih grupa E-I i E-II, redom, u odnosu na kontrolnu grupu.

Prosečni tehnološki kvalitet mesa grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I prema bojak (L) kao parametru i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa grudi odgovara „normalnom kvalitetu“. Meso grudi kontrolne K i eksperimentalne grupe E-II prosečno odgovara nešto slabijem kvalitetu.*

Ključne reči: ishrana brojlera, beli luk, bakar, kvalitet mesa grudi

EFFECT OF GARLIC AND INORGANIC COPPER IN BROILER DIET ON NUTRITIONAL AND TECHNOLOGICAL QUALITY OF BREAST MEAT

In this paper the influence of garlic powder and inorganic copper (as CuSO₄) addition in broiler diet on nutritional and technological quality of chicken breast was investigated.

Tests were conducted on chicken hybrid Hubbard (n = 120) divided into three experimental groups: the first (control group C) was fed commercial broiler feed; second (experimental group E-I) was fed commercial feed supplemented with 2% of garlic powder and the third (experimental group E-II) was fed feed enriched with inorganic copper (100 ppm).

Broiler fattening lasted 45 days, and food and water were provided ad libitum in the floor fattening system. The obtained results indicate that the addition of garlic powder and inorganic copper in broilers diet affected the quality of meat. In the breast meat of the experimental group E-I significantly ($P < 0.05$) higher protein content and lower ($P < 0.05$) fat content, comparing to experimental group E-II, was determined.

The relative content of connective tissue protein in the breast meat of E-I group was significantly lower ($P < 0.05$) than in the control group C. Cholesterol level in breast meat was lower by 25% and 15% in experimental groups E-I and E-II comparing to the control group, respectively.

The average technological quality of breast meat of experimental group E-I, according to coloru (L) and to the parameter and criteria for determining the quality of breast meat, corresponds to “normal quality”. Breast meat of control C and the experimental group E-II corresponds, on average, to slightly lower quality.*

Key words: broiler diet, garlic, copper, breast meat quality

UVOD

Savremena i intenzivna proizvodnja u živinarstvu zahteva upotrebu kompletnih smeša koncentrata, koje su maksimalno izbalansirane u svim hranljivim materijama. Pored osnovnih hranljivih sastojaka, danas se koristi sve veći broj dodataka koji imaju nutritivnu, stimulativnu i preventivnu ulogu, ili se koriste kao konzervansi, antioksidansi, enzimi, kiselina, arome, boje i dr.

U ishrani živine veoma bitnu ulogu imaju makro- i mikroelementi. Posebno mesto među mineralnim materijama pripada bakru, bilo u neorganskom preparatu ili u obliku helata, kompleksnih jedinjenja sa esencijalnim aminokiselinama, pre svega lizinom i metioninom. Bakar kao biogeni element je od suštinskog značaja za normalan rast i razvoj živine. Metabolitičke potrebe životinja za bakrom su veoma male (4 ppm za piliće starosti 0-8 nedelje). Koncentracija bakra u pojedinim hranivima je relativno visoka (10-20 ppm), stoga sva hrana koja se koriste zadovoljavaju fiziološke potrebe pilića za ovim mikronutritijentom. Međutim u eksperimentima, a delom i u praktičnoj ishrani živine, bakar se koristi i u znatno većoj količini. Visoke doze bakra od 250 mg/kg u hrani za brojlere imaju stimulativno i baktericidno dejstvo slično antibioticima (1, 2).

Kao nefarmakološke alternative korišćenju antibiotika, kao promotora rasta, ispituju se mogućnosti upotrebe probiotika, prebiotika, organskih kiselina, eteričnih i drugih ulja kao i delova biljaka (3, 4).

Poznato je da beli luk (*Allium sativum L.*) ima mnoštvo korisnih dejstava i na ljudski i na životinjski organizam, odnosno poseduje antimikrobna, antioksidativna, a takođe i antihipertenzivna svojstva (5). Istraživanja su pokazala da se ta dejstva mogu pripisati bioaktivnim komponentama belog luka, kao što su sumporne komponente: aliin, dialisulfid i alicin. Ove komponente daju karakterističan miris i dobro poznatu aromu, a takođe imaju i hipoholesterijski efekat na animalne proizvode. Tako Yeh i Liu, (6) navode da komponente iz belog luka inhibiraju sintezu holesterola i masnih kiselina u jetri i na taj način utiču na snižavanje sadržaja masti u mesu.

Živinsko meso zbog svog sastava i zbog svojstava osnovnih sastojaka ima dijetalni karakter. Njegova specifičnost se ogleda u bogatstvu fiziološki značajnih sastojaka, u njihovoј lakoj svarljivosti i u niskoj energetskoj vrednosti (7).

U poređenju sa drugim vrstama mesa, živinsko meso sadrži nešto više proteina, a znatno manje masti. Rastresito vezivno tkivo mišića živine

sadrži malo elastina, a kolagen se lako hidrolizuje pri toplotnoj obradi dajući mesu izrazitu nežnost.

Masno tkivo peradi se sastoji pretežno od triglicerida sa mnogo nezasićenih masnih kiselina, zbog čega je ono lako svarljivo i ne utiče u velikoj meri na pojavu sklerotičnih pojava na krvnim sudovima.

Voda, proteini, masti, slobodne aminokiseline, masne kiseline i holesterol su najvažniji sastojci mesa i njihov kvalitativan i kvantitativan odnos određuje kvalitet, odnosno, nutritivnu vrednost mesa (8).

Tehnološka svojstva kvaliteta mesa (vrednost pH, sposobnost vezivanja vode, boja, kalo topotne obrade) imaju pre svega značaj za industrijsku proizvodnju i preradu mesa.

Imajući sve ovo u vidu odlučeno je da se ovom radu ispita uticaj dodatka belog luka u prahu i komercijalnog preparata neorganskog bakra u hrani za brojlere na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa grudi, odnosno da se utvrdi da li je i u kojoj meri opravданo dodavati beli luk i bakar u proizvodnim uslovima sa ciljem poboljšanja kvaliteta mesa.

MATERIJAL I METODE RADA

Ispitivanja u ovom radu su izvedena po grupno-kontrolnom sistemu na brojlerima hibridne linije Hubbard, u proizvodnim uslovima i u eksperimentalnoj laboratoriji Tehnološkog fakulteta. Brojlerski pilići su raspoređeni u tri grupe od po 40 komada i hranjeni i pojeni *ad libitum*. Kontrolna grupa (K) brojlera je hranjena komercijalnom smešom za ishranu tovnih pilića. Prva eksperimentalna grupa (E-I) brojlera je hranjena uz dodatak 2% belog luka u prahu, a druga grupa (E-II) uz dodatak 100 ppm neorganskog Cu u obliku CuSO₄ (tj. 40 g CuSO₄/ 100 kg hrane).

Tov brojlera je trajao 45 dana. Mortalitet eksperimentalnih brojlera u toku tova bio je veoma nizak, u granicama proizvodnih kriterijuma, a posebno u eksperimentalnoj grupi hranjenoj sa dodatak belog luka. Brojleri su nakon 12 sati gladovanja zaklani i obavljene su operacije: iskrvarenje, šurenje, čupanje perja i vađenje unutrašnjih organa, kao i hlađenje. Po deset trupova brojlera "spremnih za roštilj" iz svake grupe su rasecani na osnovne anatomske delove i obavljeno je otkoštavanje grudi na osnovna tkiva, za utvrđivanje nutritivnog i tehnološkog kvaliteta mesa.

Osnovni hemijski sastav mesa grudi utvrđen je određivanjem sadržaja vode (9), proteina (10), slobodne masti (11) i ukupnog pepela (12), a sadržaj hidroksiprolina određen je referentnom

metodom (13). Sadržaj holesterola u mesu grudi brojlera određen je brzom spektrofotometrijskom metodom za određivanje holesterola sa o-phthalaldehyde (14). Tehnološki kvalitet mesa grudi je utvrđen određivanjem vrednosti pH_k, sposobnosti vezivanja vode (SVV_k), bojek i kala toplotne obrade (KTO). Vrednost pH_k mesa grudi je određena 24 sata *post mortem* (p.m.) portabl pH-metrom ULTRA X. Sposobnost vezivanja vode (SVV_k) mesa grudi je određena metodom kompresije, a izražena je u % vezane vode (15). Boja mesa grudi je određena na svežem preseku 24 sata p.m. uređajem Minolta Chroma Meter CR-400, a karakteristike boje su iskazane u CIEL*a*b* sistemu - svetloća - L* (16). Kalo toplotne obrade izražen u % utvrđen je merenjem mase uzorka pre i nakon toplotne obrade (pećnica 45 minuta, 175°C). U cilju pravilne interpretacije rezultata dobijeni podaci su statistički obrađeni tako što su izračunati: aritmetička sredina (\bar{x}), standardna devijacija (σ) i značajnost razlika između aritmetičkih sredina (Dankanov test) (17).

REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanjem osnovnog hemijskog sastava mesa grudi (Tabela 1) utvrđeno je da je sadržaj vode u mesu grudi najniži u eksperimentalnoj grupi E-II i iznosi 73,86%, a najviši i to 74,46% u eksperimentalnoj grupi E-I. Takođe, u istoj tabeli se uočava da je srednja vrednost ukupnog pepela mesa grudi brojlera ujednačena i iznosi 1,15% (K, E-I) odnosno 1,16% (E-II). Utvrđene razlike između sadržaja vode i ukupnog pepela mesa grudi ispitanih grupa brojlera nisu statistički

značajne ($P > 0,05$). Iz podataka u istoj tabeli se može uočiti da je sadržaj proteina 22,86% u grudima brojlera eksperimentalne grupe E-I statistički značajno ($P < 0,05$) veći od sadržaja proteina u grudima eksperimentalne grupe E-II koji iznosi 21,63%.

Dalje, u istoj tabeli se vidi da je sadržaj slobodne masti u mesu grudi najniži (1,52%) kod eksperimentalne grupe E-I i to statistički značajno niži ($P < 0,05$) u odnosu na grupu E-II, gde je utvrđen sadržaj slobodne masti 3,41%. Chen i sar. (18) su zaključili u svom radu da beli luk dodat u hranu za brojlere utiče na smanjenje sadržaja slobodne masti u mesu. Kim i sar. (19) su komparativno ispitivali uticaj dodatka lukovica belog luka u prahu i oljuštenog belog luka u prahu u hranu za brojlere, u odnosu na standardnu smešu, na fizičkohemijska svojstva mesa bataka. Utvrđili su da dodati beli luk utiče na povećanje sadržaja proteina i smanjenje sadržaja masti u mesu bataka, kao i smanjenje sadržaja holesterola u krvi i statistički značajno ($P < 0,05$) povećanje sadržaja nezasićenih masnih kiselina u mesu bataka u odnosu na kontrolnu grupu. Količina masti je različita u pojedinim anatomskim delovima trupa brojlera. Tako je sadržaj masti 2,8g/100g u mesu grudi, 10g/100g u celom trupu, 13g/100g u mesu bataka sa kožicom, a 70g/100g u kožici. Značajno je da pileće meso ima nizak ukupan sadržaj masti i veći sadržaj mono- i polinezasićenih masnih kiselina od ostalog mesa. (20). Dobijeni rezultati potvrđuju poznato mišljenje da pileće meso sadrži nešto više proteina (23%), nego druge vrste mesa, a manje masti (1-5%), te da se može smatrati i dijetetskom namirnicom (21, 22, 23, 24).

Tabela 1. Srednje vrednosti pokazatelja osnovnog hemijskog sastava mesa grudi brojlera kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 1. Basic chemical composition of chicken breast meat (control and experimental groups)

Grupa (Group)	Vodans Moisture (%)	Proteini Protein (%)	Slobodna mast Free fat (%)	Ukupan pepeons Total ash (%)
K	74,41 ± 0,53	21,82 ^{a, b} ± 0,95	2,61 ^{a, b} ± 1,43	1,15 ± 0,064
E-I	74,46 ± 0,51	22,86 ^a ± 0,40	1,52 ^a ± 0,58	1,15 ± 0,040
E-II	73,86 ± 0,48	21,63 ^b ± 1,04	3,41 ^b ± 1,34	1,16 ± 0,026

^{a,b} - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike $P < 0,05$

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2. se uočava da je sadržaj proteina vezivnog tkiva u mesu grudi kontrolne (K) i eksperimentalnih grupa (E-I i E-II) brojlera, ujednačen i iznosi 0,32-0,35%, a da je statistički značajno ($P < 0,05$) manji relativni sadržaj proteina vezivnog tkiva u ukupnim proteinima mesa grudi u eksperimentalnoj grupi E-1 i iznosi 1,40 u odnosu na kontrolnu grupu K

(1,59). Dobijeni rezultati su u skladu sa navodima drugih autora koji ističu da pileće meso sadrži najmanje hidroksiprolina i proteina vezivnog tkiva u odnosu na druge vrste mesa (goveda i svinja) (25, 26).

U Tabeli 3. prikazane su srednje vrednosti, kao i minimalni i maksimalni sadržaj (mg/100g) holesterola u mesu grudi brojlera kontrolne i

eksperimentalnih grupa. Najveći prosečni sadržaj holesterola utvrđen je u mesu grudi kontrolne grupe i iznosi 60,88mg/100g. Najniži (E-I) prosečni sadržaj holesterola od 46,17mg/100g, odnosno za 25% manji od kontrolne grupe, utvrđen je u mesu grudi brojlera hranjenih sa dodatkom 2% komercijanog preparata belog luka u prahu. U mesu grudi eksperimentalne grupe E-II, brojlera hranjenih sa dodatkom neorganskog bakra, utvrđeno je 52,09mg/100g holesterola, što je za 15% manje nego u mesu grudi brojlera kontrolne grupe. U ispitivanjima uticaja različitih koncentracija belog luka u prahu kao suplementa hrane za brojlera Songsang i sar.

Tabela 2. Srednje vrednosti sadržaja hidroksiprolina, vezivnotkivnih proteina i relativnog sadržaja proteina vezivnog tkiva u ukupnim proteinima mesa grudi brojlera kontrolne i eksperimentalnih grupa
Table 2. Content of hydroxyproline, connective tissue protein and relative content of connective tissue protein in total protein of poultry breast meat (control and experimental groups)

Grupa (Group)	Hidroksiprolinns Hydroxyproline (%)	Proteini vezivnog tkivans Connective tissue protein (%)	RSPVT Relative content of connective tissue protein
K	0,04	0,35	1,59 ^a
E-I	0,04	0,32	1,40 ^b
E-II	0,04	0,32	1,48 ^{a,b}

^{a,b} - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike P < 0,05

Tabela 3. Vrednosti sadržaja holesterola (mg/100g) mesa grudi pilića kontrolne i oglednih grupa
Table 3. Content of cholesterol (mg/100g) in chicken breast meat (control and experimental groups)

Grupa (Group)	Prosek Average	Minimum Minimum	Maksimum Maximum	Indeks Index (%)
K	60,88	53,51	64,88	100
E-I	46,17	34,77	55,95	75,84
E-II	52,09	42,55	66,17	85,56

Tabela 4. Srednje vrednosti pokazatelja tehnoloških svojstava mesa grudi brojlera kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 4. Basic chemical composition of chicken breast meat (control and experimental groups)

Grupa (Group)	pH _{ks} pHu	Boja (L*) ^{ns} Color (L*)	SVV (%) WHC (%)	KTO (%) ^{ns} DTF (%)
K	5,59 ± 0,10	52,61 ± 3,56	78,99 ^a ± 6,04	26,29 ± 3,45
E-I	5,61 ± 0,11	51,79 ± 2,38	80,48 ^{ab} ± 8,05	21,82 ± 7,20
E-II	5,56 ± 0,66	53,02 ± 3,02	75,37 ^b ± 13,4	27,00 ± 2,79

^{a,b} - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike P < 0,05

Ispitivanjem tehnoloških svojstava mesa grudi (Tabela 4) utvrđeno je da su mišići grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I imali najvišu prosečnu vrednost pH_k 5,61, dok su mišići grudi grupe E-II imali najnižu prosečnu vrednost pH_k 5,56. Prosečne vrednosti pH_k mišića kontrolne i obe eksperimentalne grupe ukazuju na meso izme-

(27) ukazuju da se povećanjem količine dodatog belog luka smanjuje sadržaj holesterola u belom mesu sa 46,83mg/100g, u mesu grudi brojlera hranjenih sa dodatkom 0,7% belog luka, do 40,24mg/100g u mesu grudi brojlera hranjenih sa dodatkom 1,3% belog luka. Dodati neorganski bakar od 200mg/kg u hrani za brojlere utiče stimulativno i snižava nivo holesterola u plazmi za oko 12%, a u mesu za 20-25% (28). Osim toga ova količina neorganskog bakra snižava i sadržaj holesterola, čak za više od 25% u kožici, što je od posebnog značaja za konzumante grilovane piletine (2).

njenog kvaliteta, prema vrednosti pH_k kao parametru i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa. Naime grupa autora iz Brazila (29) navode da je kvalitet muskulature grudi BMV (bledo, meko i vodnjikavo - PSE pale, soft, exudative) kada je pH_k < 5,8, a "normalno" ako je pH_k > 5,8. Iz rezultata predloženih u Tabeli 4. vidi se da su

prosečno najsvetlijii mišići grudi eksperimentalne grupe E-II sa svetloćom (L^*) od 53,02, dok su prosečno najtamniji mišići eksperimentalne grupe E-I sa svetloćom (L^*) od 51,79. Na osnovu bojek - svetloće L^* kao parametra i kriterijuma, prema kojima je PSE (+): $L^* > 52$ i PSE (-): $L^* < 49$, (30), meso grudi pilića kontrolne i eksperimentalne grupe E-II je prosečno izmenjenih PSE svojstava, a meso grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I „normalnih“ svojstava. Iz iste tabele se uočava da je najniža prosečna vrednost SVV_k mesa grudi brojlera i to statistički značajno ($P < 0,05$) niža utvrđena kod eksperimentalne grupe (E-II) grupe i iznosi 75,37%, u odnosu na 78,99% kontrolne grupe (K). Nadalje se uočava u istoj tabeli da je kalo toplotne obrade mesa grudi u intervalu od 21,82% kod eksperimentalne grupe E-I do 27% kod grupe E-II.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti da je dodati beli luk i neorganski bakar u komercijalnu smešu za ishranu brojlera ispoljio uticaj na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa grudi.

U mesu grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I utvrđen je statistički značajno ($P < 0,05$) veći sadržaj proteina i manji sadržaj masti u odnosu na eksperimentalnu grupu E-II. Relativni sadržaj proteina vezivnog tkiva u mesu grudi grupe E-I je statistički značajno manji ($P < 0,05$) u odnosu na kontrolnu grupu K.

Dodati beli luk i neorganski bakar u hrani za brojlere uticao je na sniženje nivoa holesterola u mesu grudi brojlera i to za 25% i 15% u eksperimentalnim grupama E-I i E-II, redom, u odnosu na kontrolnu grupu.

Prosečni tehnološki kvalitet mesa grudi brojlera eksperimentalne grupe E-I prema bojak kao parametru i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa grudi odgovara „normalnom kvalitetu“. Meso grudi kontrolne K i eksperimentalne grupe E-II prosečno odgovara nešto slabijem kvalitetu, analizom svetloće L^* , utvrđeno je da je meso BMV kvaliteta (bledo, meko i vodnjikavo).

LITERATURA

1. Stanaćev Vidica, Kovčin, S., Perić Lidija, Bakar kao stimulator u hrani pilića u tovu, Savremena poljoprivreda, vol. 47, 5-6, 127-132 (1998).
2. Stanaćev, Vidica, Kovčin, S., Božić, A., Lukić, M., Uticaj bakra na sadržaj holesterola u

tkivima pilića. III Međunarodna EKO-Konferencija „Zdravstveno bezbedna hrana“ Tematski zbornik, Novi Sad, 121-126 (2004).

3. Simon, O., Micro-Organisms as Feed Additives – probiotics, Advances in pork Production, Volume 16, 161-167 (2005).
4. Perić Lidija, Žikić, D., Lukić, M., Application of alternative growth promoters in broiler production, Biotechnology in Animal Husbandry 25 (5-6), 387-397 (2009).
5. Bampidis, V.A., Christodoulou, V., Christaki, E., Florou-Paneri, P., Spais, A.B., Effect of dietary garlic bulb and garlic husk supplementation on performance and carcass characteristics of growing lambs, Animal Feed Science and Technology, 121, 273-283 (2005).
6. Yeh, Y.Y., Liu, L., Cholesterol-lowering effect of garlic extracts and organosulfur compounds: human and animal studies, J. Nutr. 131, 989S–993S (2001).
7. Bonoli, M., Caboni, M.F., Rodriguez-Estrada, M.T., Lercke, G., Effect of feeding fat sources on the quality and composition of lipids of pre-cooked ready-to-eat fried chicken patties, Food Chemistry, Vol. 101, 4, 1327-133 (2007).
8. Rašeta, J., Dakić M., Higijena mesa, Veterinarski fakultete, Beograd. 1994.
9. SRPS ISO 1442 1997. Meso i proizvodi od mesa - Određivanje sadržaja vode.
10. SRPS ISO 937 1991. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja azota.
11. SRPS ISO 1444 1997. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja slobodne masti.
12. SRPS ISO 936 1998. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje ukupnog pepela.
13. SRPS ISO 3496, 2002. Meso i proizvodi od mesa. Određivanje sadržaja hidroksiprolina, Savezni zavod za statistiku, Beograd.
14. Rudel, L. L. Morris, M. D., Determination of cholesterol using o-phthalaldehyde, Journal of Lipid Research Volume 14, 364-366 (1973).
15. Grau, R., Hamm, R., Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbindung im Muskel. Naturwissenschaften, 40, 29-30 (1953).
16. Robertson, A.R., The CIE 1976 Color-Difference formulae. Color Research Applied, 2, 7, (1977).
17. Hadživuković, S., Statistički metodi, Drugo prošireno izdanje, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, ss 1-584 (1991).
18. Chen, Y.J., Kim, I.H., Cho, J.H., Yoo, J.S., Wang, Q., Wang, Y., Huang, Y., Evaluation of dietary L-carnitine or garlic powder on growth

- performances, dry matter and nitrogen digestibilities, blood profiles and meat quality in finishing pigs, *Anim. Feed Sci. Technol.*, doi:10.1016/j.anifeedsci. 05.025 (2007).
19. Kim, Y.J., Jin, S.K., Yang, H. S., Effect of dietary garlic bulb and husk on the physicochemical properties of chicken meat, *Poultry Science*, 88:398-405 (2009).
20. Barroeta, A.C., Nutritive value of poultry meat: relationship between vit. E and PUFA, *World's Poultry Science Journal*, vol. 63, june, 277-281 (2007).
21. Pavlovski, V.A., Palmin, J.E., Biohemija mjesa. Piščepromizdat, Moskva, 1973.
22. Perić, V., Karan-Đurđić, S., Dakić, M., Heminski sastav i biološka vrednost belog i crvenog mesa brojlera različitih klasa. *Tehnologija mesa*, 7-8, 237-242, (1984).
23. Džinić Natalija, Uticaj sintetskih aminokiselina na prinos i kvalitet pilećeg mesa. Magistarski rad, Novi Sad, 1991.
24. Kovačević, D., Kemija i tehnologija mesa i ribe. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2001.
25. Rede, R.R., Petrović Ljiljana, Tehnologija mesa i nauka o mesu. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, ss 1-512. (1997)
26. www.flipkart.com
27. Songsang, A., Suwanpugdee, A., Onthong, U., Sompong, R., Pimpontong, P., Chotipun, S., Promgerd, W., Effect of garlic (*Allium sativum*) supplementation in diets of broilers on productive performance, meat cholesterol and sensory quality, Conference on International Research on Food Security, Natural Resource Management and Rural Development, University of Hohenheim, Tropentag, October 7-9, (2008).
28. Konjfuca, V.H., Pesti, G.M., Bakalli, R.I., Modulation of cholesterol levels in broiler meat by dietary garlic and copper, *Populary Science*, 1264-1271 (1997).
29. Lara, J.A.F., Nepomuceno, A.L., Ledur, M.C., Ida, E.I., Shimokomaki, M., Chicken PSE (Pale, Soft, Exudative) meat. Mutations in the ryanodine receptor gene. Proceedings of 49th International congress of meat science and technology, 2nd Brazilian congress of meat science and technology, 79-81 (2003).
30. Qiao, M., Fletcher D.L., Smith D.P., Nortchet J.K., The effect of broiler breast meat color on pH, moisture, water-holding capacity and emulsification capacity, *Poultry Science*, 80, 676-680 (2001).

* Originalni naučni rad, finansiran sredstvima MNTR RS, nastao kao rezultat rada na projektu 20106.

SADRŽAJ ULJA U SEMENU SOJE U ZAVISNOSTI OD PRIMENJENOG AZOTA

Vojin Đukić, Svetlana Balešević-Tubić, Gorica Cvijanović,
Vuk Đorđević, Gordana Dozet, Vera Popović, Mladen Tatić

U trogodišnjem ogledu proučavan je uticaj različitih doza azotnih đubriva primenjenih pod predusev kukuruz, na prinos, sadržaj ulja i proteina u zrnu soje. Ogled je postavljen u četiri ponavljanja, na parceli Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Rimskim Šančevima. Najveće doze azota primjenjenog pod predusev (200 kg ha^{-1}) doprinele su smanjenju prinosa u sve tri godine istraživanja, smanjenju sadržaja i prinosa ulja i povećanju sadržaja proteina u 2006. i 2007. godini.

Ključne reči: azotna đubriva, prinos, prinos ulja, sadržaj proteina, sadržaj ulja.

OIL CONTENT IN SOYBEAN SEED IN DEPENDENCE OF NITROGEN APPLIED

This investigation is conducted to determine influence of different doses of nitrogen fertilizer applied under previous crop, on yield, oil and protein content in soybean kernel. The experiment was performed on the plot of the Institute of Field and Vegetable Crops in Rimski Šančevi, in four replications, during three years. The highest dose of nitrogen applied under previous crop (200 kg ha^{-1}) has contributed decrease of yield for all three years of research, decline of oil content and yield and increase of protein content in 2006. and 2007. year.

Key words: nitrogen fertilizer, yield, oil content and yield, protein content.

UVOD

Soja ima veliki privredni značaj, jer sadrži oko 40% proteina sa svim nezamenljivim aminokiselinama i 20-25% ulja sa povoljnim masno kiselinskim sastavom, velike količine mineralnih materija i vitamina (Баранова и Лукомџа, 2005). Razvoj industrije doprineo je da soja danas bude jedna od najznačajnijih industrijskih biljaka od koje se dobija više od 20.000 raznih proizvoda. (Давыденко и сар., 2004). Soja ima i veliki agrotehnički značaj, zbog činjenice da obogaćuje zemljište azotom i da posle nje zemljište ostaje u dobrom fizičkom stanju, te je veoma dobra komponenta u plodoredu.

Azot je glavni element prinosa i najčešće je ograničavajući činilac ostvarenja visokih prinosa. Đubrenje azotom je specifično zato što je mineralni, pristupačni oblik azota za biljku, sa jedne strane podložan gubicima u vidu ispiranja

zbog svoje mobilnosti u zemljištu i denitrifikaciji, a s druge strane povećanju sadržaja usled mineralizacije organske materije zemljišta (Malešević i sar., 2005). Da bi se ispoljio puni efekat đubrenja azotom, potrebno je da su sve agrotehničke mere izvršene blagovremeno i kvalitetno (Crnobarac i sar., 2000), kao i da su ekološki uslovi za to optimalni.

Đubrenje soje azotom veoma je specifično jer je soja azotofiksator i dobro koristi rezidualni azot iz zemljišta koji ostaje iza preduseva (Đukić i sar., 2010).

Cilj ovih istraživanja bio je da se ispita kako soja reaguje na đubrenje različitim dozama azota pod predusev kukuruz radi postizanja visokih i stabilnih prinosa zrna zadovoljavajućeg kvaliteta.

MATERIJAL I METOD RADA

U trogodišnjem ogledu proučavan je uticaj primene azota pod predusev na prinos, sadržaj ulja i proteina u semenu soje. Ogled je koncipiran kao tropolje (kukuruz, soja, pšenica), u četiri ponavljanja, a varijante su raspoređene po

Vojin Đukić, Svetlana Balešević-Tubić, Vuk Đorđević, Vera Popović, Mladen Tatić, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija; Gorica Cvijanović, Gordana Dozet, Megatrend univerzitet, fakultet za biofarming, Bačka Topola

slučajnom blok sistemu. Varijante ogleda bile su sledeće: 0 kgha⁻¹ zota, 50 kgha⁻¹ azota, 100 kgha⁻¹ azota, 150 kgha⁻¹ azota i 200 kgha⁻¹ azota.

Đubrenje azotom vršeno je pod predusev, s tim da su zaoravani žetveni ostaci, a neposredno posle žetve pšenice i pre ljuštenja strništa uneto je 50 kgha⁻¹ N (KAN 27%), radi sprečavanja azotne depresije (Kovačević, 2003, Kovačević i Milić, 2006). Na svim varijantama ogleda primenjivane su iste količine fosfornih i kalijumovih đubriva (80 kgha⁻¹ P₂O₅ i K₂O). Superfosfat (18%) i kalijumova so (40%), te polovina ukupne količine azota (KAN 27%) primenjeni su pre osnovne obrade za kukuruz, a preostala količina azota (KAN 27%), u zavisnosti od varijante unošena je u zemljište pre predsetvene obrade za kukuruz. Soja nije đubrena ni predsetveno, niti pre osnovne obrade zemljišta.

Za ova istraživanja odabrana je ranostasna sorta soje Proteinka. Osnovna parcelica bila je dužine 5 m, a širine 3 m, odnosno površine od 15 metara kvadratnih (m²). Ceo ogled je imao 20 osnovnih parcelica, odnosno 5 varijanti u 4 ponavljanja. Oko ogleda posejana su četiri reda kao zaštitna zona. Sklop biljaka je bio 50 x 3,5 cm (571.430 biljaka·ha⁻¹). Po jedan rubni red svake parcelice predstavljao je izolaciju, a četiri središnja reda uzimana su za analizu.

U sve tri godine ispitivanja primenjene su standardne agrotehničke mere za proizvodnju soje, jesenja osnovna obrada na dubinu 25 cm, predsetvena priprema parcele, međuredna kultivacija, okopavanje i plevljenje parcelica.

Setva je obavljana mašinski na izmarkiranoj parceli, a žetva četiri središnja reda obavljena je kombajnom za ogledi. Nakon žetve osnovnih parcelica izmerena je težina semena i trenutna vлага, izvršen je obračun prinosa (kgha⁻¹) sa vlagom od 14%, a seme sa svake osnovne parcele analizirano je radi utvrđivanja sadržaja proteina i ulja, na DA-700 FLEXI-MODE NIR/VIS spektrofotometru, kompanije "Perten", koji radi na principu NIR tehnike (Balešević i sar., 2007).

Rezultati istraživanja obrađeni su statistički analizom varijanse dvofaktorijskog ogleda, a značajnost razlika testirana LSD testom (statistički program "Statistica 8.0"). Rezultati rada prikazani su tabelarno.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U tabeli 1 prikazan je uticaj primene azota pod predusev na prinos soje. Posmatrajući prosečne vrednosti za primenu različitih doza azota uočava se da nema statistički značajnih razlika između

neđubrene varijante (3446,8 kgha⁻¹), i varijanti sa primenom 50, 100 i 150 kgha⁻¹ azota. Na varijanti sa primenom 200 kgha⁻¹ azota (3345,0 kgha⁻¹), ostvaren je statistički značajno manji prinos u odnosu na kontrolnu varijantu i statistički veoma značajno manji prinos u odnosu na varijante sa primenom 100 i 150 kgha⁻¹ azota. Razlike u ostvarenom prinosu soje u sve tri godine istraživanja pokazuju statistički veoma značajne oscilacije.

Tabela 1. Prinos semena soje (kgha⁻¹) sorte Proteinka

Table 1. Soybean seed yield of variety Proteinka (kgha⁻¹)

Doze azota kg/ha (A)	Godina (B)			
	2005	2006	2007	Prosek (A)
0N	3835,7	3233,1	3271,8	3446,8
50N	3822,8	3040,3	3390,3	3417,8
100N	3837,0	3160,8	3584,6	3527,5
150N	3845,9	3052,0	3634,7	3510,9
200N	3733,8	3054,0	3247,3	3345,0
Prosek (B)	3815,0	3108,0	3425,7	
LSD	0,05		0,01	
A	99,84		126,33	
B	48,20		65,17	
BxA	98,04		114,55	

Tabela 2. Sadržaj proteina u semenu soje (%) sorte Proteinka

Table 2. Soybean seed protein content of variety Proteinka (%)

Doze azota kg/ha (A)	Godina (B)			
	2005	2006	2007	Prosek (A)
0N	38,8	36,5	35,3	36,9
50N	38,7	36,8	35,0	36,8
100N	38,8	36,7	35,2	36,9
150N	38,6	36,9	36,3	37,3
200N	38,3	37,4	37,6	37,8
Prosek (B)	38,6	36,9	35,9	
LSD	0,05		0,01	
A	1,047		1,419	
B	0,484		0,653	
BxA	0,94		1,27	

Posmatrajući različite doze primjenjenog azota u pojedinim godinama uočava se statistički značajno smanjenje prinosa na varijanti sa primenom azota u količini od 200 kg ha^{-1} , u 2005. godini ($3733,8 \text{ kg ha}^{-1}$) u odnosu na kontrolnu varijantu ($3835,7 \text{ kg ha}^{-1}$), primenu azota od 100 kg ha^{-1} ($3837,0 \text{ kg ha}^{-1}$) i 150 kg ha^{-1} ($3845,9 \text{ kg ha}^{-1}$). U 2006. godini na kontrolnoj varijanti ostvaren je najveći prinos ($3233,1 \text{ kg ha}^{-1}$), što je statistički veoma značajno više u odnosu na varijante sa primenom azota u količini od 50 ($3040,3 \text{ kg ha}^{-1}$), 150 ($3052,0 \text{ kg ha}^{-1}$) i 200 kg ha^{-1} ($3054,0 \text{ kg ha}^{-1}$). U 2007. godini na varijanti sa primenom 200 kg ha^{-1} azota ($3247,3 \text{ kg ha}^{-1}$) i kontrolnoj varijanti ($3271,8 \text{ kg ha}^{-1}$), ostvareni su najniži prinosi, što je statistički veoma značajno manje u odnosu na ostale varijante ogleda.

Prosečan sadržaj proteina u semenu soje (tabela 2.), za pojedine doze primjenjenog azota pod predusev, kretao se od $36,8\%$ do $37,8\%$. Ove razlike nisu bile statistički značajne. Ako posmatramo prosečan sadržaj proteina za pojedine godine uočavamo statistički veoma značajne razlike u sve tri godine istraživanja.

U 2005. godini sadržaj proteina nije se mnogo razlikovao u odnosu na doze primjenjenog azota pod predusev, dok je u 2006. i 2007. godini na varijanti sa primenom 200 kg ha^{-1} azota sadržaj proteina bio statistički veoma značajno veći u odnosu na kontrolnu varijantu ($37,4\%$ i $36,5\%$ u 2006. odnosno $37,6$ i $35,3\%$ u 2007. godini).

Tabela 3. Sadržaj ulja u semenu soje (%) sorte Proteinka

Table 3. Soybean seed oil content in of variety Proteinka (%)

Doze azota kg/ha (A)	Godina (B)			
	2005	2006	2007	Prosek (A)
0N	20,9	22,1	23,2	22,0
50N	20,8	22,0	23,2	22,0
100N	20,8	22,0	23,1	21,9
150N	20,6	21,9	22,6	21,8
200N	21,1	21,8	21,9	21,6
Prosek (B)	20,9	22,0	22,8	
LSD	0,05		0,01	
A	0,669		0,906	
B	0,298		0,403	
BxA	0,72		0,99	

Sadržaj ulja u semenu soje prikazan je u tabeli 3. Posmatrajući prosečne vrednosti za pojedine varijante dubrenja azotom i proseke za sve tri godine istraživanja, uočavamo da nema statistički značajnih razlika, međutim prosečan sadržaj ulja za sve varijante dubrenja pokazuje statistički veoma značajne razlike u sve tri godine istraživanja.

Najveći prosečan sadržaj ulja ostvaren je u 2007. godini (prosek za sve varijante ogleda $22,8\%$). Najmanji sadržaj ulja je bio na varijanti sa primenom najveće doze azota pod predusev ($21,9\%$) i ova vrednost je bila statistički veoma značajno manja u odnosu na kontrolnu varijantu i varijantu sa primenom 50 kg ha^{-1} azota ($23,2\%$), kao i u odnosu na varijantu sa 100 kg ha^{-1} azota ($23,1\%$).

Tabela 4. Prinos ulja u semenu soje (kg ha^{-1}) sorte Proteinka

Table 4. Soybean seed oil yield of variety Proteinka (kg ha^{-1})

Doze azota kg/ha (A)	Godina (B)			
	2005	2006	2007	Prosek (A)
0N	801,7	715,5	757,7	757,0
50N	842,2	669,0	787,2	766,1
100N	860,2	694,3	827,9	794,1
150N	792,3	669,6	820,7	785,1
200N	834,0	665,3	710,5	736,6
Prosek (B)	826,1	682,7	780,8	
LSD	0,05		0,01	
A	61,12		103,70	
B	49,55		87,36	
BxA	58,14		99,59	

Prinos ulja po jedinici površine (Tabela 4.) kretao se od $736,6 \text{ kg ha}^{-1}$ (200 kg ha^{-1} azota) do $794,1 \text{ kg ha}^{-1}$ (100 kg ha^{-1} azota) i ove razlike nisu bile statistički značajne. Najveći prinos ulja ostvaren je u 2005. godini ($826,1 \text{ kg ha}^{-1}$), a najmanji u 2006. godini ($682,7 \text{ kg ha}^{-1}$), a statistički značajne razlike bile su u sve tri godine istraživanja.

U 2005. godini statistički značajne razlike u prinosu ulja po pojedinim varijantama primene azota pod predusev bile su između kontrolne varijante ($801,7 \text{ kg ha}^{-1}$) i varijante sa 100 kg ha^{-1} ($860,2 \text{ kg ha}^{-1}$), dok su u 2007. godini zabeležene statistički značajne razlike između kontrolne varijante ($757,7 \text{ kg ha}^{-1}$) u odnosu na varijante

ogleda sa primenom 100 kg ha^{-1} azota ($827,9 \text{ kg ha}^{-1}$) i 150 kg ha^{-1} azota ($820,7 \text{ kg ha}^{-1}$).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata ovih istraživanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

Godina, kao faktor, ima veliki uticaj na prinos, sadržaj ulja, prinos ulja i sadržaj proteina u semenu soje.

Količine azota primenjene pod predusev u količini od 100 i 150 kg ha^{-1} , doprinele su povećanju prinosa soje, kao i povećanju prinosa ulja po jedinici površine, dok su količine azota od 200 kg ha^{-1} doprinele smanjenju prinosa semena i prinosa ulja po jedinici površine, ali i povećanju sadržaja proteina, odnosno smanjenju sadržaja ulja u semenu soje.

LITERATURA

1. Balešević-Tubić S., Đorđević, V., Tatić, M., Kostić, M., Ilić, A. (2007): Application of NIR in determination of protein and oil content in soybean seed., Arhiv za poljoprivredne nauke, Vol. 69, No. 246, str. 5-14.
2. Баранова, В.Ф. и Лукомца В.М. (2005): Соја Биологија и технологија возделыва-
- ния, Российская академия сельскохозяйственных наук, Краснодар, 433 стр.
3. Đukić, V., Đorđević, V., Popović, Vera, Balešević-Tubić, Svetlana, Petrović, Kristina, Jakšić, Snežana, Dozet, Gordana (2010): Efekat azota i nitragina na prinos soje i sadržaj proteina. Rat Pov/Field Veg Crop Res. 47(1), 187-192.
4. Crnobarac, J., Škorić, D., Dušanić, N. i Marinković, B. (2000): Effect of cultural practices on sunflower yields in a period of several years in Fr Yugoslavia. Proceedings of 15th International Sunflower Conference, vol. 1, 13-18.
5. Давыденко, О.Г., Голоенко, Д.В., Розенцвейг, В.Е. (2004): Соя для умеренного климата, "Тэхналогія" Минск, Беларусь, 173.
6. Kovačević, D. (2003): Opšte ratarstvo, Poljoprivredni fakultet-Zemun, Beograd-Zemun, str.336
7. Kovačević, D. i Milić V. (2006): Praktikum iz Opštег ratarstva, Poljoprivredni fakultet, Istočno Sarajevo, 35-36.
8. Malešević, M., Crnobarac, J., Kastori, R. (2005): Primena azotnih đubriva i njihov uticaj na prinos i kvalitet proizvoda, 231-261. U: Kastori Rudolf: Azot, Novi Sad, 2005, 231-268.

EKSTRAKCIJA FENOLNIH KOMPONENTA IZ JESTIVIH ULJA

Eva Lončar, Radomir Malbaša, Draginja Peričin, Ljiljana Kolarov

Biljna ulja sadrže prirodne antioksidante kao što su tokoferoli, karotenoidi, steroli i fenolna jedinjenja. Fenolna jedinjenja su manje važne frakcije ulja ali imaju visoku biološku aktivnost. Za izolaciju ovih jedinjenja iz jestivih ulja koriste se metodi zasnovani na tečno-tečno ekstrakciji (LLE) i ekstrakciji na čvrstoj fazi (SPE). U ovom radu su upoređene efikasnosti različitih metoda ekstrakcije fenolnih jedinjenja.

Ključne reči: fenolne komponente, jestiva ulja, ekstrakcija

EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM EDIBLE OILS

Edible oils contain natural antioxidants such as tocopherols, carotenoids, sterols and phenolic compounds. The phenolic compounds represent only a minor fraction of the oil but they have high biological activity. For the isolation of this compounds from edible oils. Methods based on liquid-liquid extraction (LLE) and solid-phase extraction (SPE). Were used in this work the effectiveness of different extraction methods of phenolic compounds was compared.

Key words: phenolic compounds, edible oils, extraction

UVOD

Antioksidanti pripadaju specifičnoj klasi hemijskih jedinjenja koja imaju sposobnost da sprečavaju ili redukuju brzinu oksidativnih reakcija u hrani, farmaceutskim, hranljivim i drugim potrošačkim proizvodima. Mehanizam delovanja antioksidanata je da ometaju stvaranje slobodnih radikala koji propagiraju oksidaciju. Posebno je ovo značajno u kontrolišanju oksidacije lipida, koja se ogleda u razvoju užeglosti i promenama mirisa jestivih ulja i masnoća sadržanih u proizvodima za ishranu.

Najprisutniji tipovi antioksidanata u voću i povrću su vitamin C, karotenoidi i fenoli. Tokoferoli i tokotrienoli su takođe značajni fitohemijski antioksidanti, ali su oni prisutni u relativno malim količinama u voću i biljkama u poređenju sa orasima i žitaricama.

Glavne komponente prirodnih ulja su triacilgliceroli koji sadrže masne kiseline različitog stepena nezasićenosti. Oksidabilnost mono-

nezasićenih masnih kiselina slobodnim radikalima pod biološkim uslovima nije veoma visoka za razliku od polinezasićenih masnih kiselina. Lipidna oksidacija se navodi kao glavni izvor pogoršavanja u hemijskim, senzornim i nutritivnim osobinama prirodnih ulja. Poznato je da nagomilavanje proizvoda lipidne oksidacije ima značajnu ulogu u patogenezi mnogih bolesti, posebno ateroskleroze (1,2). Lipidna oksidacija se inhibira *in vitro* i *in vivo* antioksidantima koji su lipofilna i hidrofilna jedinjenja. Mnoga prirodna ulja sadrže tokoferole kao lipofilne antioksidante kao i manje količine polarnijih supstanci koje su uglavnom fenoli (3-5). Iako su fenoli prisutni samo u malim količinama, oni imaju visoku biološku aktivnost zbog svojih antioksidativnih osobina, npr. anti-kancerogene i anti-aterogene aktivnosti (1, 6, 7).

Fenolna jedinjenja, čije su glavne karakteristike vicinalne OH grupe i konjugovane dvosstrukе veze, npr. fenolne kiseline, hidroksicinamate, flavonoidi, flavonoli, katehini, koja imaju jedinstvene hemijske osobine formiranjem nisko-energetskih radikala preko stabilnih

rezonantnih hibrida, se smatraju dobrom antioksidantima hrane (8).

S obzirom da se polifenoli u jestivim uljima nalaze u malim količinama, da bi se odredio stvaran sadržaj fenola u ulju veoma je značajno da se ova frakcija u potpunosti ekstrahuje iz ulja. U literaturi postoje neslaganja o efikasnosti ekstrakcionih metoda zasnovanih na ekstrakciji na čvrstoj fazi (eng. SolidPhase Extraction, SPE) i tečnotečno ekstrakciji (eng. Liquid-Liquid Extraction, LLE) (9-11).

Cilj ovog rada je da se uporedi efikasnost različitih metoda ekstrakcije fenolnih jedinjenja iz jestivih ulja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Za ekstrakciju polifenolnih jedinjenja iz jestivih ulja uglavnom se primenjuju LLE i SPE ekstrakcija (9-16). LLE ekstrakcija se većinom izvodi smešom metanol-voda u različitim zapreminskim odnosima (11-16), a za SPE ekstrakciju se koriste kolone C₈-SPE, C₁₈-SPE i Diol-SPE (9-12).

Pirisi i sar. (11) su izdvojili fenolna jedinjenja iz maslinovog ulja SPE i LLE ekstrakcijom (Slika 1, 2) i odredili njihov sadržaj tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom (eng. High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Pokazalo se (11) da su metodi LLE i SPE ekstrakcije praktično ekvivalentni (Tabela 1), ali je SPE tehnika mnogo pogodnija jer je brža, odnosno upola manje vremena treba i jednostavnija je. Veoma kritičan korak pri LLE je razdvajanje slojeva vodenih rastvor metanola/n-heksan. Ukoliko se ovi slojevi ne odvoje pažljivo dobijeni rezultati se izuzetno razlikuju.

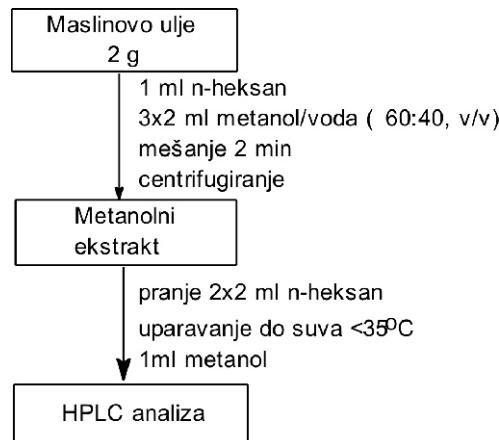
Tabela 1. Koncentracije polifenola (mg/kg±SD) u uzorcima maslinovog ulja nađene različitim metodama ekstrakcije (11)

Table 1. Polyphenol concentrations (mg/kg±SD) in olive oil samples found with different extraction methods (11)

Uzorci ulja	SPE			LLE		
	UP	KP	JP	UP	KP	JP
1	120,4±8,0	93,1±6,9	27,3±7,3	123,3±12	86,8±11	36,5±5,6
2	98,1±6,0	79,8±5,0	18,3±3,4	100,6±9,0	75,4±5,2	25,2±3,3
3	112,6±8,5	57,9±5,5	54,7±4,2	105,4±12	64,4±3,6	41,0±7,0
4	180,4±7,8	85,6±4,2	94,8±8,9	170,9±9,5	80,4±7,8	90,5±6,6
5	155,8±6,2	90,0±4,8	65,8±5,5	151,6±3,5	70,6±5,8	81,0±4,2

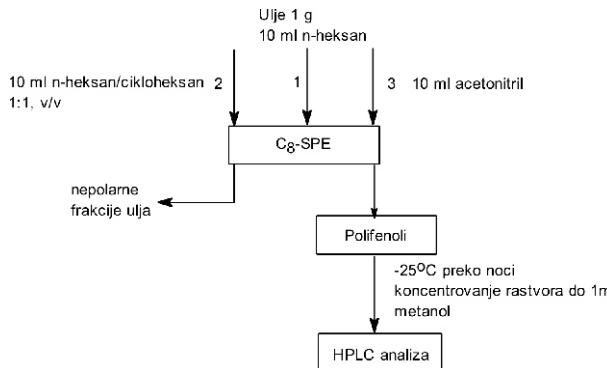
SD-standardna devijacija; UP-ukupni polifenoli; KP-kompleksni polifenoli; JP-jednostavni polifenoli

Takođe, utvrđeno je i da karakteristike hromatografske analize (Slika 3) kao i način izražavanja koncentracije polifenola utiču na krajnje rezultate. Tako, za isti analitički metod



Slika 1. LLE ekstrakcija polifenolnih jedinjenja iz maslinovog ulja (11)

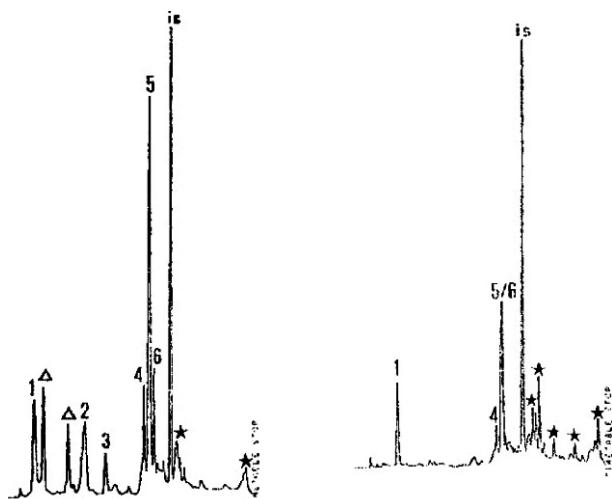
Figure 1. LLE extraction of polyphenolic compounds from olive oil (11)



Slika 2. SPE ekstrakcija polifenolnih jedinjenja iz maslinovog ulja (11)

Figure 2. SPE extraction of polyphenolic compounds from olive oil (11)

ukupna koncentracija polifenola varira od 18 do 80% u zavisnosti da li je izražena kao ekvivalent galne kiseline, kafeinske kiseline ili tiroksola (11).



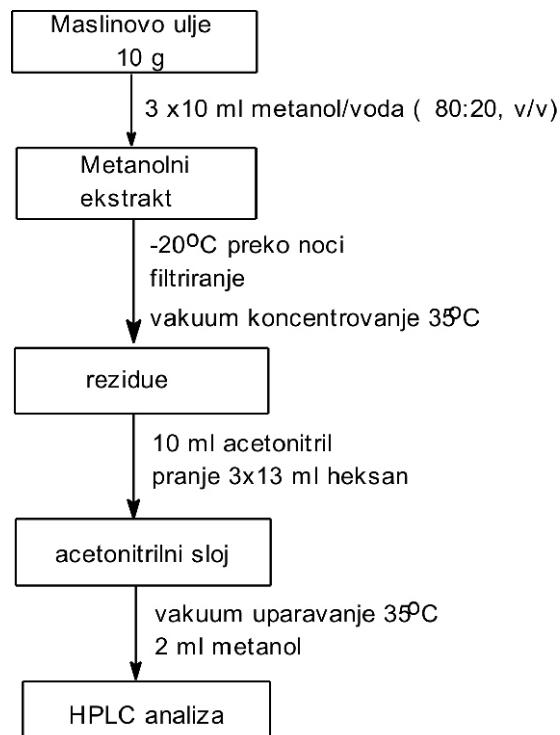
Slika 3. Hromatogrami maslinovog ulja pri različitim hromatografskim karakteristikama (11)

Figure 3. Chromatograms of the olive oil under different chromatographic characteristics (11)

Mateos i sar. (10) i Kachouri i Hamdi (14) su izdvojili polifenolna jedinjenja iz ulja LLE ekstrakcijom smešom metanol/voda 80:20 (v/v) kako je prikazano na slici 4, za razliku od Pirisi i sar. (11), koji su takođe koristili smešu metanol/voda, ali u odnosu 60:40 v/v (Slika 1).

Pri karakterizaciji hemijskog sastava antioksidantnih jedinjenja u komercijalnim jestivim uljima HPLC analizom Tuberoso i sar. (16) su fenolna jedinjenja izdvajali smešom metanol/voda 80:20 (v/v) (Slika 5) slično kao Kachouri i Hamdi (14). Ispitivanja su izveli sa hladno ceđenim uljima repice, lana, suncokreta,

soje, kukuruza, uljane tikve, grožđa, kikirikija i maslinovim uljem. Najbogatije fenolnim jedinjenjima je maslinovo ulje (Tabela 2), dok u uljima soje, kikirikija i grožđa nije identifikованo ni jedno od ispitivanih fenolnih jedinjenja.



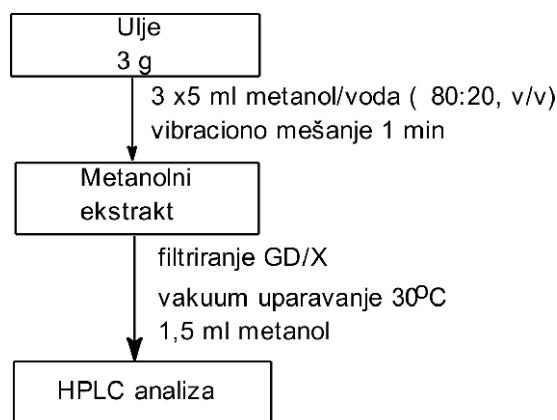
Slika 4. LLE ekstrakcija polifenolnih jedinjenja iz maslinovog ulja (14)

Figure 4. LLE extraction of polyphenolic compounds from olive oil (14)

Tabela 2. Fenolna jedinjenja biljnih ulja (mg/kg) (16)
Table 2. Phenolic compounds of vegetable oils (mg/kg) (16)

Fenoli	Ulje					
	Repica	Suncokret	Lan	Kukuruz	Tikva	Maslina
Hidroksitirosol						3,2
Tirosol						7,4
Siringinska k.	6,8	t				
Vanilinska k.	t	t				0,4
Vanilin			2,5	2,8		
p-Kumarinska k.	t				1,8	0,3
Ferulinska k.			t	0,5		
trans-Cinaminska	1,6			0,9	1,0	
Oleuropein						3,8
Ligstrosid						15,6
Luteolin						4,0
Apigenin						1,4

t-trag (<0,05 mg/kg); k-kiselina

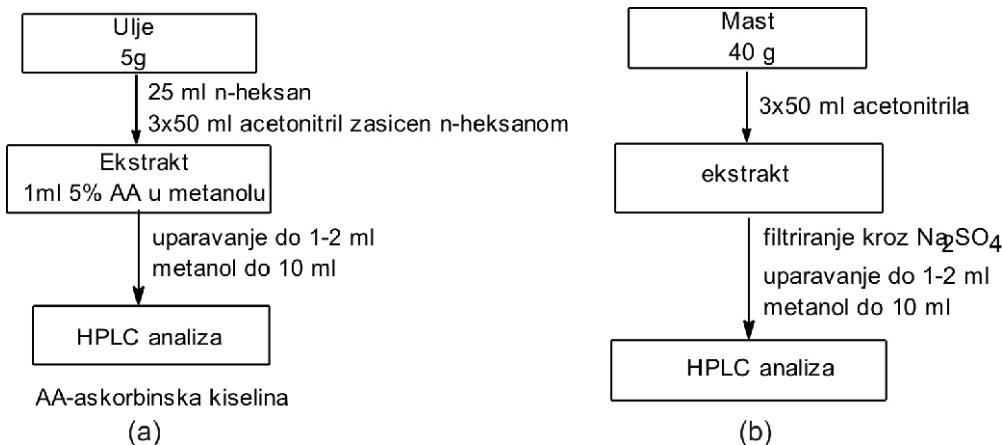


Slika 5. LLE ekstrakcija polifenolnih jedinjenja iz biljnih ulja (16)

Figure 5. LLE extraction of polyphenolic compounds from vegetable oils (16)

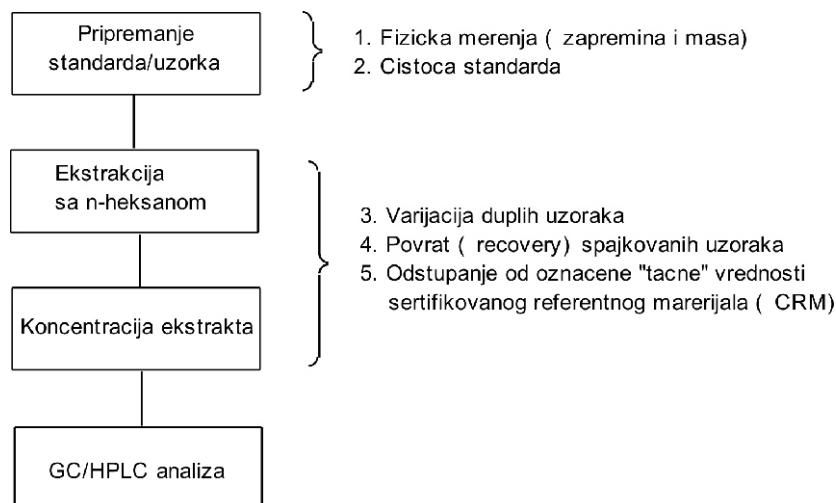
Standardna devijacija rezultata iz tabele 2 je u intervalu 0,1-1,9 mg/kg. Najveće su kod tiroksola (1,1) i ligstrosida (1,9).

Za uspešno izdvajanje fenolnih antioksidanata LLE ekstrakcijom Della Sin i sar. (15) su koristili acetonitril zasićen *n*-heksanom (Slika 6). Analizirajući ukupno 286 uzoraka ulja i uzoraka koji sadrže mast razvili su analitički protokol za određivanje 5 sintetičkih fenolnih jedinjenja u jestivim uljima, koja se koriste kao aditivi u hrani: butilovani hidroksilanisol (BHA), butilovani hidroksiltoluen (BHT), propil galat (PG), oktil galat (OG), dodecil galat (DG). Protokol se može primeniti i na druge hranljive matrikse koji sadrže mast. Autori su identifikovali i moguće eksperimentalne greške u analizi (Slika 7).



Slika 6. Ekstrakcija fenolnih antioksidanata iz jestivih ulja (a) i masti (b) acetonitrilom zasićenim *n*-heksanom (15)

Figure 6. Extraction of phenolic antioxidants from edible oils with acetonitrile saturated with *n*-hexane (15)



Slika 7. Identifikacija mogućih eksperimentalnih grešaka u analizi antioksidanata (15)

Figure 7. Identification of possible experimental errors present in the analysis of antioxidants (15)

Fruhwirth i sar. (13) su izdvojili hidrofilna fenolna jedinjenja iz prirodnih ulja (1 g) eks-

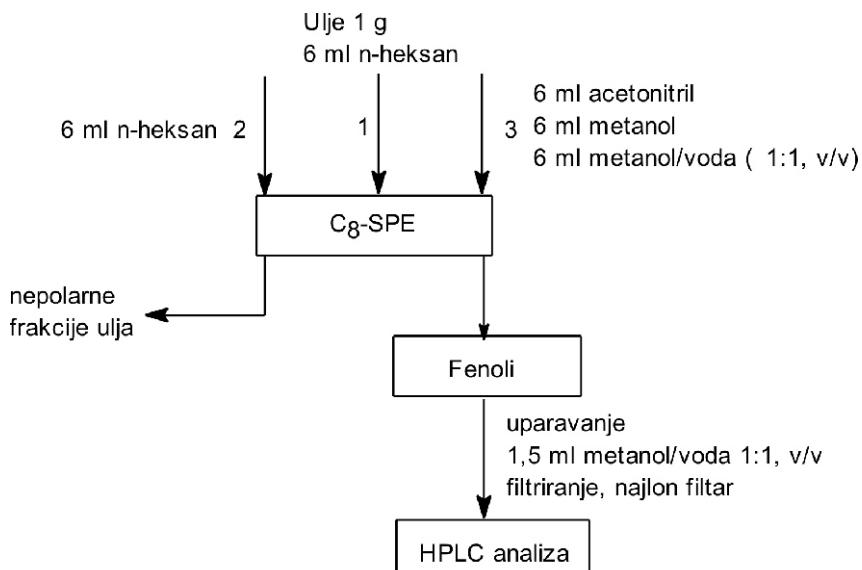
trakcijom (1 sat) u orbitalnom mešaču korišćenjem 80% metanola koji sadrži 1% hloro-

vodonične kiseline kao rastvarač (1 ml) na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Nakon centrifugiranja 800 µl supernatanta je uzeto za dalje analize.

Da bi utvrdili efikasnost pojedinih postupaka izdvajanja fenolnih jedinjenja iz maslinovog ulja Bendini i sar. (12) su poredili metode LLE

(11) i SPE (9-12) ekstrakcije i nekoliko elucionih smeša. Pri SPE ekstrakciji koristili su tri nepokretne faze: C₈-SPE (11), (Slika 8), C₁₈-SPE (9), DiolsPE (10).

Modifikovani postupak C₈mod.-SPE ekstrakcije Bendini i sar. (12) prikazan je na slici 8.



Slika 8. Modifikovani postupak C₈mod.-SPE ekstrakcije fenolnih jedinjenja iz maslinovog ulja (12)

Figure 8. Modified extraction C₈mod.-SPE procedure of phenolic compounds from olive oil (12)

Tabela 3. Testovi povrata (%) smeše 15 standardnih fenolnih jedinjenja (12)
Table 3. Recoveries (%) of a mixture of 15 standard phenolic compounds (12)

Jedinjenje	Test povrata (%)				
	LLE	C ₈ SPE	C ₈ mod.SPE	C ₁₈ SPE	DiolsPE
GalA	91,80	18,31	25,55	45,02	25,27
PA	97,29	55,51	60,61	78,61	71,78
3,4-DHPAA	95,26	33,82	40,31	53,04	42,07
Tyr	89,90	73,93	83,38	93,03	92,97
4-HBA	98,33	69,14	80,48	93,16	87,91
CafA	92,32	40,79	46,67	61,74	60,81
VA	99,27	65,11	84,43	94,45	90,31
DHCA	99,61	71,37	80,42	90,84	94,51
p-CA	96,47	60,53	66,67	84,88	74,96
FA	97,85	65,42	76,36	85,49	89,90
T	62,02	37,14	21,77	33,15	61,12
o-CA	96,11	60,53	71,25	84,25	74,65
OG	96,01	17,88	nd	39,47	nd
3-MBA	95,63	41,14	85,01	93,85	68,94
CinA	73,57	63,83	80,35	81,35	75,52

GalA-galna kiselina; PA-protokatehinska kiselina; 3,4-DHPAA-3,4-dihidrofenil sirćetna kiselina; Tyrosol; 4-HBA-4-hidroksibenzoeva kiselina; CafA-kafeinska kiselina; VA-vanilinska kiselina; DHCA-dihidrokafeinska kiselina; p-CA-p-kumarinska kiselina; FA-ferulinska kiselina; T-taksifolin; o-CA-o-kumarinska kiselina; OG-oleuropein; 3-MBA-3-metoksibenzoeva kiselina; CinA-cinaminska kiselina; nd-nije detektovano

Prema Bendini i sar. (12) metodom LLE (11) postižu se najbolji rezultati testa povrata (eng. recovery) za standardnu smešu 15 fenolnih jedinjenja (Tabela 3), a metodima LLE (11)

Tabela 4. Testovi povrata fenolnih frakcija ekstrahovanih iz devičanskog maslinovog ulja različitim postupcima ekstrakcije (12)

Table 4. Recoveries of the phenolic fractions extracted from virgin olive oil obtained by different extraction procedures (12)

Metod	Ukupni fenoli*	odifenoli*	Hidroksitrosol**	Tirosol**
LLE	286,7	90,0	61,8	39,3
C ₈ -SPE	233,3	66,7	44,1	36,1
C _{8mod.} -SPE	231,7	82,0	59,7	41,3
C ₁₈ -SPE	245,7	73,7	38,2	30,7
Diol-SPE	274,5	82,0	58,0	38,4

*vrednosti izražene mg galne kiseline/kg ulja određene spektrofotometrijski

**vrednosti izražene mg fenolnih jedinjenja/kg ulja određene HPLC metodom

Prema iznetim podacima, očigledno da je metod izbora izdvajanja prirodnih fenolnih jedinjenja iz jestivih ulja LLE ekstrakcija po Pirisi i sar. (11), a sintetičkih LLE ekstrakcija po Della Sin i sar. (14). Pri tome se mora voditi računa da se kritični koraci u LLE ekstrakciji izvedu veoma pažljivo, kako bi se izbegle značajne greške u rezultatima.

LITERATURA

1. Witzum, J.L., Lancet, 344 (1994) 793-795.
2. Young, I.S., McEnemy, J., Biochem. Soc. Trans., 29 (2001) 358-362.
3. Tsimidou, M., Ital. J. Food Sci., 10 (1998) 99-116.
4. Velasco, J., Dobarganes, C., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104 (2002) 661-676.
5. Vissioli, F., Galli, C., Galli, G., Caruso, D., Eur.J. Lipid Sci. Technol., 104 (2002) 677-684.
6. Kinsella, J.E., Frankel, E., German, B., Kanner, J., Food Technol., 47 (1993) 8589.
7. Duhie, G.G., Trends Food Sci. Technol., 2 (1991) 205-207.
8. Kalt, W., J. Food Sci., 70 (1) (2005) R11-R19.
9. Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Miniati, A., Macchioni, G., Montedoro, G., J. Am. Oil Chem. Soc., 76 (1999) 873.
10. Mateos, R., Espartero, J.I., Trujillo, M., Rios, J.J., LeonCamacho, M., Alcudia, F., Cert, A., J. Agric. Food Chem., 49 (2001) 2185.
11. Pirisi, F.M., Cabras, P., Falqui Cao, C., Miliorini, M., Mugelli, M., J. Agric. Food Chem., 48, (2000) 1191-1196.
12. Bendini, A., Bonoli, M., Cerretani, L., Biguzzi, B., Lereker, G., Tosci, T.g., J. Chromatogr. A, 985 (2003) 425-433.
13. Fruhwirth, G.O., Wenzl, T., ElToukhy, R., Wagner, F.S., Hermetter, A., Eur.J. Lipid Sci. Technol., 105 (2003) 266-274.
14. Kachouri, F., Hamdi, M., J. Food Eng., 77 (2006) 746-752.
15. Della Sin W.M., Wong, Y.C., Mak, C.Y., Sze, S.T., Yao, W.Y., J. Food Comp. Analysis, 19 (2006) 784-791.
16. Tuberoso, C.I.G., Kowalczyk, A., Sarritzu, E., Cabras, P., Food Chem., 103 (2007) 1494-1501.

NEKE MOGUĆNOSTI SMANJENJA GUBITAKA KOD PUŽNIH PREŠA VELIKOG KAPACITETA

Vlatko Marušić, Andrijana Milinović, Josip Galic

Višegodišnjim praćenjem utvrđeni su razlozi prestanka funkcionalnog rada pužne preše kapaciteta 100 t/dan. Konstatirano je da na iskoristivost preše utječe trošenje radnih dijelova, ali i nosivih-onih koji nisu u direktnom kontaktu s uljnim sjemenjem. Izvršena je relativna usporedba direktnih i indirektnih triboloških gubitaka. Na temelju analize utjecaja dominantnog mehanizma oštećivanja utvrđeni su mogući pristupi sanaciji oštećenih nosivih dijelova preše.

Ključne riječi: pužna preša, tribološki gubici, sanacija

SOME POSSIBILITIES OF EXTENDING THE LIFE OF BIG CAPACITY SCREW PRESSES

The reasons for the termination of functional work of a 100t/day capacity screw press were established by long-term monitoring. It was concluded that the spending of working parts and the supporting parts which are not in direct contact with the raw material, affect the usability of the press. The direct and indirect losses were compared. Based on the analysis of the influence of the dominant mechanism damage, the possible approaches to the sanation of the damaged structural press components were determined.

Key words: screw press, tribological losses, sanation

UVOD

Cijeđenje ulja iz visokougljnog sjemenja (suncokreta i uljane repice) ovisi o mnogo parametara koji se mijenjaju u ovisnosti o vrsti uljnog sjemenja, načinu njihove pripreme, ali i tipu preše (1). Nakon djelomičnog ljuštenja i kondicioniranja vodenom parom, pripremljeno sjemenje (tzv. mlivo) mehaničkim putem se cijedi u pužnoj preši. U tijeku tog procesa dolazi do odnošenja čestica metala s radnih površina preše. Na našim prostorima dominira proizvodnja suncokreta (2, 3). Tribosustav čine radni dijelovi preše i suncokretovo sjemenje. Uzroci trošenja radnih dijelova preše (segmenata pužnice, jarmova i noževa cijedilne korpe) su djelovanje čestica mikroabraziva $\text{SiO}_2 \times \text{nH}_2\text{O}$ u suncokretnom sjemenu (4). Mikroabraziv sadržan u ljusci suncokreta troši radne dijelove preše i taj proces je nemoguće izbjegći. Trošenje se manifestira oštećivanjem napadnih bridova segmenata pužnice i noževa cijedilne korpe. Kao rezultat toga dolazi do smanjenja efikasnosti cijeđenja ulja (5).

Vlatko Marušić, Andrijana Milinović, Josip Galic, Strojarski fakultet, Trg I.B.M. 2, Slavonski Brod, HR

Veliki svjetski proizvođači su uspjeli postići bitno povećanje kapaciteta preša, s nekadašnjih 30÷40 tona/dan na par stotina pa čak do 1000 tona/dan uljnog sjemenja.

U ovom radu analizom su obuhvaćene preše za završno isprešanje ulja iz uljne pogače, kapaciteta oko 100 t/dan. Nakon ugradnje na tim („novim“) prešama uočene su pojave i nekih neočekivanih problema.

Ti su problemi uočeni već nakon tri godine od ugradnje novih preša, a pristup produljenju vijeka sastojao se, prvo u navarivanju površina jarmova cijedila (6) i potom i u navarivanju vratila (7).

Nakon 5 godina rada s navarenim jarmovima uočeno je da je došlo do njihovog ponovnog oštećivanja. Konstatirano je da je nanošenjem dodatnog materijala, tvrdoće oko 400 HB, postignuto produljenje vijeka jarmova za oko 70 %. Međutim uočeno je da je dostignut i kritični nivo oštećenja kućišta reduktora.

Zbog svih triboloških problema koji su uočeni u ovom slučaju trošenja napravljena je analiza tribosustava preše tipa EP16, odnosno analiza oštećenih dijelova preše (kućište reduktora i

nosači noževa cijedilne korpe) u cilju usvajanja pristupa rješavanju uočenih problema.

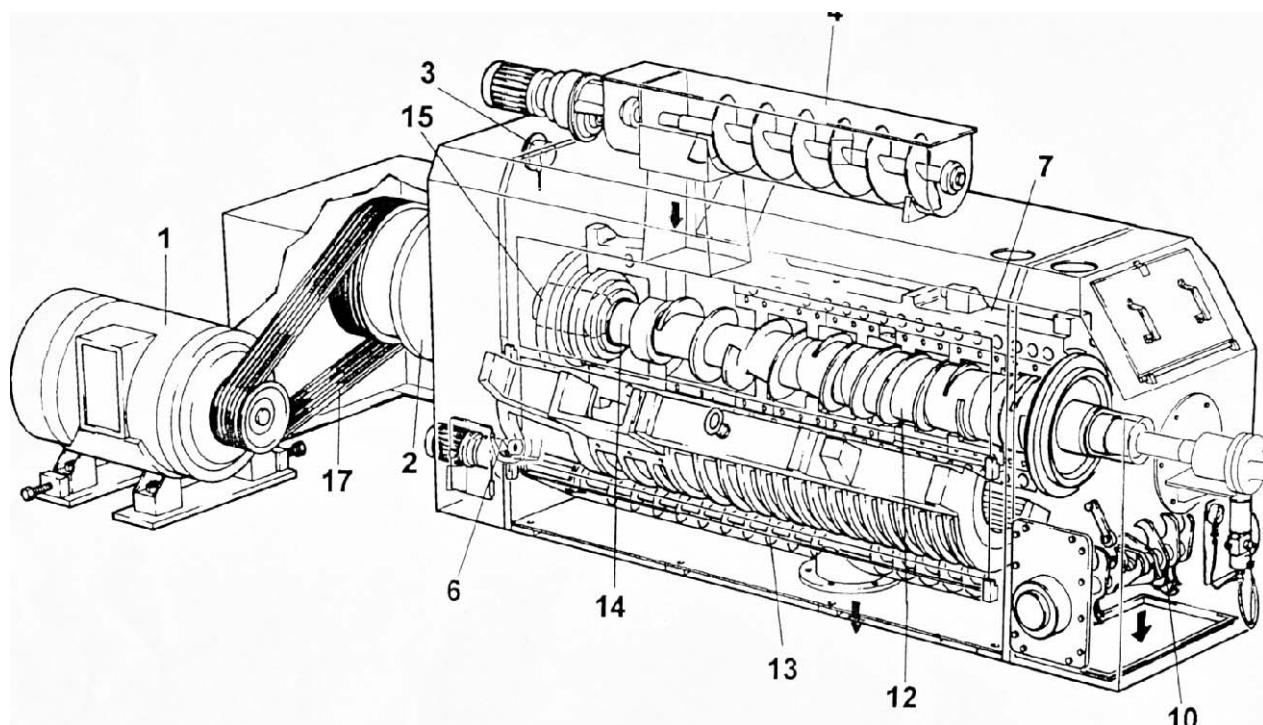
SNIMANJE STANJA PUŽNE PREŠE

S konstrukcijskog stajališta i uvjeta rada, treba razlikovati vanjske-nosive dijelove preše i unutrašnje-radne dijelove. Nosivi dijelovi preše nisu u direktnom kontaktu s uljnim sjemenjem, dok su radni dijelovi pužne preše u direktnom kontaktu s mlijekom i zbog toga su izloženi neminovnom trošenju.

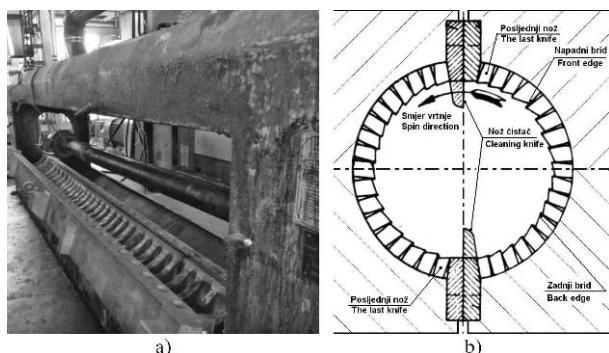
Glavni nosivi dijelovi pužne preše su: prijenosnik snage i gibanja, kućište i vratilo pužnice.

Radne (unutarnje) dijelove preše čine segmenti pužnice i noževi plašta košare čijim slaganjem se formira cijedilna korpa, slika 1. Veliki broj označenih pozicija ukazuje na složenost konstrukcije pužne preše.

Pužnica je sastavljena od pužnih segmenata i konusnih prstenova koji su nanizani na vratilo. Vratilo, osim što je prijenosnik snage i gibanja, isto tako ima i funkciju nošenja segmenata. Vratilo je izrađeno u pet stupnjeva različitih promjera. Na reduktoru promjer vratila je najveći i iznosi 160 mm, a najmanji promjer vratila je na izlazu iz preše i on iznosi 151,4 mm. Ukupna duljina vratila iznosi 4355 mm.



Slika 1. Vanjski i unutarnji dijelovi preše
Figure 1. Screw press



Slika 2. Rasklopljena pužna preša a) Cjedilo i vratilo prije slaganja noževa i segmenata;
b) Pravilno formirana cijedilna korpa (shema)

Figure 2. Opened screw press

Cijedilna korpa se formira slaganjem noževa na nosače "jarmove" koji, nakon sastavljanja polutki čine zatvorenu košaru oko pužnice. Treba istaknuti da je vratilo uležištenu samo kod reduktora tako da pužnica ustvari „pliva“ u cijedilnoj korpi okružena mlijekom. Noževi su konstrukcijski izvedeni tako da nakon slaganja u plaštu košare, između njih ostaje odgovarajući zazor kroz kojeg se cijedi ulje. Zazor se smanjuje od ulaze prema izlazu iz preše (0,75; 0,50; 0,35; 0,25 i 0,17 mm). Veličina zazora definira tzv. radna polja kojih u preši ovoga tipa ima ukupno 7. Pomoću konusnih segmenata postiže se da pritisak raste prema izlazu iz preše, a zbog stupnjevitih izvedbi pužnice on doseže vrijednosti 450 do 500 bara. Izgled rasklopljene preše

prikazan je na slici 2.a. Treba istaći da je u pravilno formiranoj cjedilnoj korpi zadnji brid noža obavezno višiji od napadnog (prednjeg) brida sljedećeg noža pa se mlivo tjerano pužnicom "kreće niz dlaku" (slika 2.b).

UZROCI OŠTEĆIVANJA NOSIVIH DIJELOVA PREŠE

Odgovarajućim pristupom analizi utvrđeno je da je do prestanka funkcionalnog rada preše došlo zbog: I- oštećivanja kućišta reduktora; II - oštećivanja jarmova i dosjednih površina cjedila. Oštećivanje kućišta reduktora je za posljedicu imalo nedozvoljeno ekscentrično "njihanje" cjedila. Navedeno oštećivanje izazvano je djelovanjem agresivnog medija (kisele supare), a manifestiralo se pojmom tribokorozije na

nosivim dosjednim dijelovima reduktora preše. Na slici 3.a prikazan je izgled reduktora, a na slici 3.b detalji oštećenja na kućištu reduktora.

Trošenje nosača noževa cjedilne korpe je drugi razlog prestanka funkcionalnog rada preše. Na dijelu cjedila koji se nalazi u dosjedu s kućištem reduktora to se može pripisati tribokoroziji, slika 4.a. Oslonci noževa (jarmovi) trošeni su erozijom abrazivnim česticama mliva koje s uljem intenzivno prolaze između noževa. Vizualnim pregledom jarmova uočeno je da ta oštećenja imaju neujednačene vrijednosti, ne samo po radnim poljima nego i po obujmu jarma, slika 4.b. U uvjetima ovako oštećenih jarmova nemoguće je izvršiti geometrijski pravilno slaganje nove garniture noževa na mjesto istrošenih (8).



a)

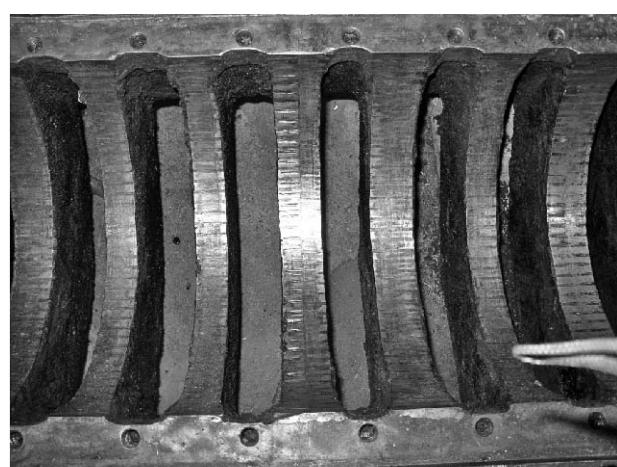


b)

Slika 3. Reduktor pužne preše a) makro izgled; b) oštećene zaptivne i dosjedne površine kućišta
Figure 3. Screw press gearbox



a)



b)

Slika 4. Izgled karakterističnih oštećenja cjedilne korpe a) dosjedni dio cjedilo/kucište reduktora;
b) površine jarmova

Figure 4. Appearance of characteristic damages of screw press basket

IZBOR PRISTUPA SANACIJI OŠTEĆENJA

Prilikom donošenja odluke o sanaciji oštećenih dijelova pužne preše, uzete su u obzir tribološke mjere koje je potrebno poduzeti u cilju postizanja prihvatljivih vrijednosti trenja i trošenja u realnim tribosustavima (9).

Na temelju analize oštećenih dijelova pužne preše donijeta je odluka o načinu sanacije kućišta reduktora i jarmova cjedila. Obzirom na visinu direktnih triboloških gubitaka, ali i dužinu trajanja zastoja, smanjeno iskorištenje instaliranog kapaciteta i smanjenu efikasnost cijedenja ulja, težište pristupa je stavljen na smanjenje indirektnih gubitaka.



a)



b)

Slika 5. Prikaz saniranog i ugrađenog reduktora (a) i stezne naprave (b)
Figure 5. Review of the repaired and embedded gearbox (a) and clamping device (b)

Sanacija oštećenih cjedila

Kao i u slučaju oštećenog reduktora, na isti se način pristupilo utvrđivanju nazivnih mjeru oštećenih površina nosača noževa cjedilne korpe i

tehnologiji obrade i izrade nadomjesnih istrošenih pozicija:

Oštećene dosjedne površine cjedila i jarmove aksijalno obraditi na odgovarajuću podmjeru.



a)



b)

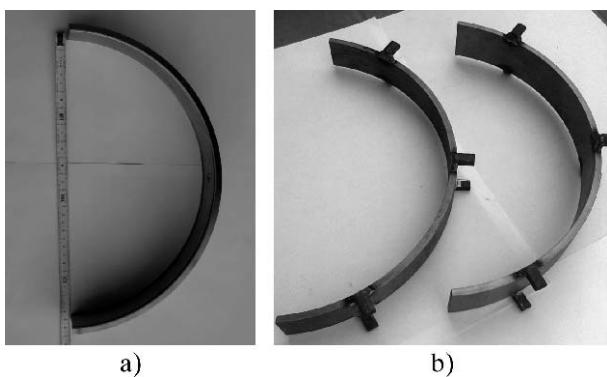
Slika 6. Prikaz saniranog nosača noževa cjedilne korpe a) pripremljene dosjedne površine;
b) ugrađeni poluprstenovi na nosače

Figure 6. Appearance of the screen basket after the reparation

Pripremljene dosjedne površine koje su u kontaktu s kućištem reduktora (slika 6.a) nadomjestiti poluprstenovima obrađenim na potrebnu konstrukcijsku mjeru.

Učvršćenje poluprstenova na pripremljeni osnovni materijal obaviti steznom napravom na dosjedni dio cjedila (slika 6.b).

Preostale polukarike pritezati u steznom dosjedu grebača i stezača krajnjeg. Polukarike izraditi od čelika na kojem je moguće postići tvrdoču oko 400 HB (kao što je bila tvrdoča navarenog sloja kojim je postignuto produljenje vijeka za ~ 70%). Na slici 7.a prikazan je poluprsten izrađen od koroziski postojanog čelika, a na slici 7.b prikazane su polukarike.



Slika 7. Prikaz poluprstena a) i polukarika b)
Figure 7. The semi-ring a) and half link b)

ZAKLJUČAK

Direktni troškovi u ovom slučaju oštećenja pužne preše su troškovi demontaže i rastavljanja oštećenih dijelova te troškovi transporta i usluge strojne obrade za pripremu oštećenih dijelova i izradu novih poluprstenova te steznih naprava. Indirektni tribološki gubici uzrokovani oštećenjem dijelova su zastoj u radu preše u trajanju od pet do šest tjedana.

Naročito je to izraženo kad neplanirano dugi zastoji nastupe za vrijeme kampanje. Izborom

materijala i zaštitnog sloja radnih dijelova preše direktno se utječe na njihov eksploatacijski vijek.

Težište pristupa stavljeno je na tribološki ispravno konstruiranje. U ovom slučaju odabранo je konstrukcijsko rješenje zamjenom istrošenih površina reduktora i jarmova, poluprstenovima koji se pritežu steznim napravama. Na taj se način ubuduće olakšava zamjena istrošenih dijelova, a ne skidanje i demontaža cijelog reduktora te strojna dorada kućišta jarmova cjedila.

LITERATURA

1. Dimić, E.: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
2. Sortni makropokus suncokreta i soje, Agrokor-Zvijezda, Sopot, Vinkovci, 2008.
3. Dani polja, Rimski Šančevi, 2009.
4. Schneider, F.H.; Khoo, D.: Trennpressen-Versuch einer Bestandsaufnahme esperimenteller Arbeiten, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 9 (1986), 329-340.
5. Marušić, V.; Štrucelj, D.: Tribološki gubici u uljari u ovisnosti o zaštiti dijelova preša i čvrstoći sjemena nekih hibrida suncokreta, Uljarstvo, 35, 1-2(2004), 25-30.
6. Marušić, V.; Rosing, F.; Marušić, S.: Utjecaj izbora materijala tribopara nož-jaram na iskorištenje instaliranog kapaciteta pužne preše, Zbornik 12. Međunarodnog savjetovanja Održavanje 2006, Rovinj, 2006, 199-206.
7. Marušić V; Rosing, F; Krumer, D; Marušić, S.: Problem održavanja pužnih preša u uvjetima trošenja uzrokovanih konstrukcijskim rješenjem, Zbornik 14. Međunarodnog savjetovanja Održavanje 2008, Šibenik, 2008, 169-174.
8. Marušić, V.; Popović, R.; Marušić, S.: Mogućnost sanacije jarmova cjedila pužne prese u cilju povećanja efikasnosti rada prešaone, 37, Uljarstvo, 1-2 (2006), 29-36.
9. Marušić, V.: Tribologija u teoriji i praksi, Sveučilište u Osijeku, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2008.

UTICAJ EMULGATORA NA FIZIČKA I KRISTALIZACIONA SVOJSTVA NAMENSKIH MASTI SMANJENOGLADRŽAJA TRANS MASNIH KISELINA

Biljana Pajin, Ivana Radujko, Jelena Jurić, Ljubica Dokić, Dragana Šoronja-Simović, Etelka Dimić

U radu su kroz savremene instrumentalne metode ispitane toplotne i kristalizacione osobine namenske masti kao i uticaj tri vrste emulgatora na njihove osobine i ponašanje, a sve u cilju proizvodnje masnog punjenja za keks. Ispitana je i mogućnost primene Gompertz-ovog matematičkog modela za definisanje kinetike kristalizacije, koja se prati promenom sadržaja čvrste faze u funkciji vremena pri izotermiskim uslovima.

Ključne reči: keks, namenska mast, masno punjenje, emulgator, kristalizacija, reologija

THE INFLUENCE OF NEW GENERATION OF EMULSIFIERS ON PHYSICAL AND CRYSTALLIZATION CHARACTERISTICS OF EDIBLE FAT FOR COOKIES PRODUCTION

The aim of this research was to examine the physical and crystallization properties of pure edible fat and fat with three kind of emulsifiers added, with a view to produce fat filling for cookies. Modern instrumental methods are applied in this work. Also, the possibility of applying Gompertz's mathematical method to define kinetics of crystallization, by determination of solid fat content in the function of time, was investigated.

Key words: cookies, edible fat, fat filling, emulsifier, crystallization, rheology

UVOD

Masti, kao jedan od osnovnih sastojaka konditorskih proizvoda, utiču na ukus, konzistenciju, teksturu i ostale fizičke osobine proizvoda koji ih sadrže. Njihova količina varira u zavisnosti od vrste proizvoda. U nekim proizvodima je udeo masti značajan tako da određuje fizičke, senzorne i reološke karakteristike samog proizvoda (1). Veoma često se u proizvodnji keksa i proizvoda sličnih keksu koriste masna punjenja, koja sadrže i do 40% masti. Ovako visok sadržaj masti, koja predstavlja kontinualnu fazu punjenja, potpuno određuje brzinu očvršćavanja, topljenja i konzistenciju masnog punjenja (2). Zbog toga je izbor masti za ovu vrstu proizvoda veoma složen, te zahteva dobro poznavanje karakteristika kako namenskih masti tako i složenih procesa koji mogu nastupiti u toku proizvodnje i kasnije pri čuvanju proizvoda. Veoma je važno dobro poznavanje i definisanje

kinetike kristalizacije primenjenih masti da bi se predvidelo njihovo ponašanje u toku dalje prerade (2, 3).

Na toplotne i kristalizacione osobine masti za masna punjenja veliki uticaj imaju emulgatori, kao neophodne stabilizujuće komponente sistema. Emulgatori su površinski aktivne materije koje smanjuju površinski napon između dve faze i, kao takvi, imaju različite funkcije. U proizvodima koji sadrže kontinualnu masnu fazu emulgatori utiču na kristalizaciju masti, služe kao regulatori viskoziteta i ograničavaju polimorfne transformacije masne faze. Emulgatori, kao emulgirajući agensi u stanju su da dva inače nemešljiva sistema kao što su ulje i voda prevedu u kvazihomogeno stanje tokom dužeg vremenjskog perioda. Kako višefazni prehrambeni proizvodi imaju tendenciju za razdvajanjem faza, koja je sa tehnološkog aspekta veoma nepoželjna, upotreba pravilno izabranog emulgatora, kao i mešavine različitih emulgatora, od presudnog je značaja za formiranje odgovarajućih osobina krajnjeg proizvoda (4).

MATERIJAL

- Biljna mast ChocofillTMLS 40** (sadržaj *trans* masnih kiselina 1,7%) - proizvođač Aarhus Karlshamn.
- Emulgator GRINDSTED ® PGPR 90** - poliglicerol estar polikondenzovane masne kiseline iz ricinusovog ulja (u daljem tekstu PGPR 90). Zemlja porekla Malezija.
- Emulgator GRINDSTED ® CITREM LR 10 EXTRA KOSHER** - estar monodiglycerida limunske kiseline iz jestivog rafinisanog ulja suncokreta (u daljem tekstu CITREM LR 10). Zemlja porekla Nemačka.
- Emulgator GRINDSTED ® CITREM 2 IN 1 KOSHER** - estar monodiglycerida limunske kiseline iz jestivog rafinisanog ulja suncokreta (u daljem tekstu KOMBINOVANI EMULGATOR 2 U 1). Zemlja porekla Nemačka.

PLAN EKSPERIMENTA

U eksperimentalnom radu korišćeni su uzorci masti sa dodatkom različitih koncentracija emulgatora:

- Uzorak 0** - mast bez dodataka
- Uzorak 1** - mast + 0,1% emulgatora PGPR 90 + 0,2% emulgatora CITREM LR 10
- Uzorak 2** - mast + 0,15% emulgatora PGPR 90 + 0,3% emulgatora CITREM LR 10
- Uzorak 3** - mast + 0,25% emulgatora PGPR 90 + 0,5% emulgatora CITREM LR 10
- Uzorak 4** - mast + 0,3% kombinovanog emulgatora 2 in 1
- Uzorak 5** - mast + 0,45% kombinovanog emulgatora 2 in 1
- Uzorak 6** - mast + 0,75% kombinovanog emulgatora 2 in 1

METODE

Priprema uzorka masti: Emulgator je u mast dodat pri sobnoj temperaturi u homogenizeru *Ultraturaks T-25, Janke Kunkel*, pri brzini obrtanja od 6000 o/min u trajanju od 5 minuta.

Određivanje reoloških karakteristika masti - Reološke osobine su određene na rotacionom viskozimetru *Reometar RheoStress 6000, Haake*, prema O.I.C.C. metodi na temperaturi $30\pm0,1^\circ\text{C}$ (5).

Određivanje sadržaja čvrstih triglicerida (SFC) masti primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR) – Određivanja SFC izvedena su na uređaju *pulsni NMR Bruker* na temperaturama 10, 20, 25, 30, 35 i 45 C, prema metodi ISO 8292:1911 (6).

Određivanje kinetike kristalizacije masti primenom Gompertz-ovog matematičkog modela - Kinetika kristalizacije je praćena primenom Gompertz-ovog matematičkog modela, koji definiše zavisnost sadržaja čvrste faze pri kristalizaciji od vremena u izotermskim uslovima (7).

REZULTATI I DISKUSIJA

1. Određivanje reoloških karakteristika masti

Za ispitivane uzorke masti određivane su krive proticanja (Slika 1) na 30°C , odnosno na temperaturi bliskoj tački topljenja masti. Reološki parametri ispitivanih uzoraka dati su u Tabeli 1.

Tabela 1. Reološki parametri pri stacionarnom merenju

Table 1. Rheological parameters determined by static measurements

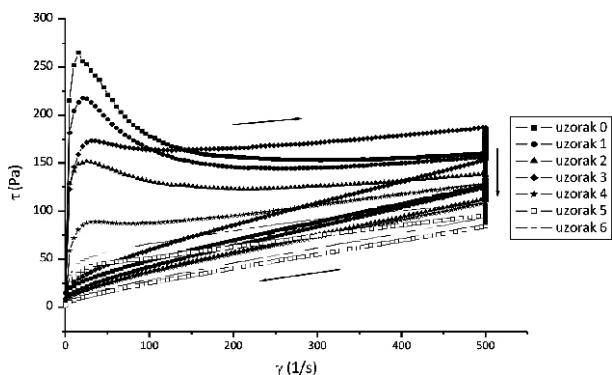
Uzorak	Prinosni napon (Pa)	Površina tiksotropne petlje (Pa/s)
uzorak 0	2,006	45 480
uzorak 1	3,537	42 180
uzorak 2	2,297	32 590
uzorak 3	8,336	37 660
uzorak 4	1,519	19 430
uzorak 5	2,151	10 360
uzorak 6	1,675	14 930

Iz Tabele 1 se može videti da mast bez dodatka ima najveću površinu tiksotropne petlje, tj. najveću složenost sistema. Uzorci masti sa dodatkom emulgatora 2 u 1 imaju znatno manju površinu tiksotropne petlje od uzoraka masti sa dodatkom kombinovanog emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10, što ukazuje na manju složenost i bolju homogenost ovog sistema.

Na osnovu vrednosti prinosnog napona, odnosno minimalne sile koja se mora primeniti da bi sistem počeo da protiče, ustanovljeno je da uzorci masti sa dodatkom emulgatora 2 u 1 imaju manju vrednosti prinosnog napona od uzoraka masti sa dodatim emulgatorom PGPR 90 i CITREM LR 10, što ukazuje da imaju bolju mazivost, što je bitna tehnološka karakteristika masnih punjenja.

Slike 1 se vidi da svi ispitivani uzorci pokazuju tiksotropno proticanje, koje je karakteristično za plastičnu mast. Mast bez dodataka i uzorci masti sa dodatkom emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10 stvaraju pik na krivoj, što ukazuje da su prisutne i sekundarne veze, koje

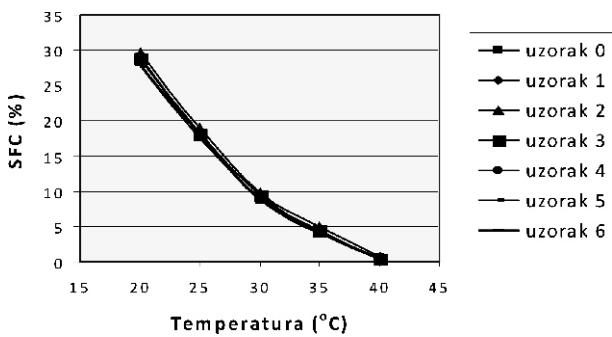
otežavaju proticanje i koje se razrušavaju na nižim brzinama smicanja.



Slika 1. Krive proticanja ispitivanih uzoraka masti
Figure 1. Flow curves of investigated fat samples

2. Određivanje sadržaja čvrstih trigliceridera (SČT) masti primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR)

Na slici 2 prikazan je sadržaj čvrstih trigliceridera (SČT) na temperaturama 20, 25, 30, 35 i 40°C.



Slika 2. Sadržaj čvrstih trigliceridera u funkciji temperature

Figure 2. Solid fat content in the function of temperature

Tabela 2. Parametri Gompertz-ovog matematičkog modela
Table 2. Parameters of the Gompertz's mathematical model

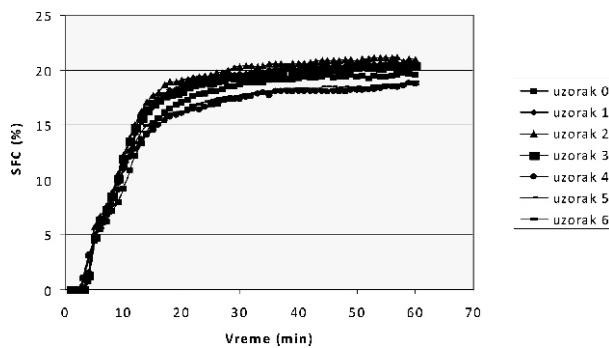
Uzorak	a (%)	μ (%/min)	λ (min)	R ²
0	19,88±0,16	1,03±0,04	0,55±0,45	0,9811
1	21,53±0,5	1,13±0,15	0,46±1,31	0,85
2	20,61±0,09	1,73±0,05	2,71±0,2	0,99
3	19,86±0,08	1,69±0,05	2,82±0,2	0,99
4	18,02±0,08	1,29±0,04	1,88±0,22	0,99
5	18,19±0,08	1,35±0,04	1,94±0,21	0,99
6	18,07±0,08	1,43±0,05	2,14±0,23	0,99

Dobijeni podaci jasno pokazuju da dodatak obe vrste emulgatora povećava brzinu kristalizacije masti, pri čemu uzorak 2 pokazuje najveću brzinu kristalizacije. Iz tabele se može videti da uzorci masti sa dodatim emulgatorom 2 u 1 imaju

Dobijeni rezultati pokazuju da primjenjeni emulgatori nemaju značajan uticaj na promenu sadržaja čvrstih triglicerida, pri svim ispitivanim temperaturama. Na 20°C SČT kod svih uzoraka je najveći i iznosi oko 29%. Sa postepenim povećanjem temperature SČT opada, tako da na 40°C iznosi oko 1%.

3. Određivanje kinetike kristalizacije margarina primenom Gompertz-ovog matematičkog modela

Na slici 3 je prikazana promena SČT tokom vremena (brzina kristalizacije) na konstantnoj temperaturi od 20 C.



Slika 3. Promena sadržaja čvrstih trigliceridera tokom vremena

Figure 3. Solid fat content in the function of time

Parametri Gompertz-ovog modela (a , μ , λ i R^2) su određeni na osnovu eksperimentalnih podataka primenom nelinearne regresije (Tabela 2).

manju brzinu kristalizacije uz formiranje manje količine kristala pri relativno visokom indupcionom vremenu. Ovim ispitivanjima su potvrđeni rezultati određivanja teksturalnih karakteristika gde je ustanovljeno da uzorci masti

sa dodatkom emulgatora 2 u 1 imaju bolju mazivost.

ZAKLJUČAK

Svi ispitivani uzorci pokazuju tiksotropno poticanje, koje je karakteristično za plastičnu mast. Uzorci masti sa dodatkom emulgatora 2 u 1 imaju znatno manju površinu tiksotropne petlje od ostalih ispitivanih uzoraka što ukazuje na manju složenost i bolju homogenost ovog sistema.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da je primenom Gompertz-ovog matematičkog modela moguće definisati kinetiku kristalizacije. Dodatak emulgatora bez obzira na vrstu, utiče na povećanje brzine kristalizacije masti, kao i na količinu formiranih kristala.

Kombinovani emulgator 2 u 1 pokazuje bolje tehnološke karakteristike odnosno primenom ovog emulgatora postiže se bolja mazivost i homogenost sistema u odnosu na kombinaciju emulgatora PGPR 10 i CITREM LR 10. Posmatrano sa ekonomskog aspekta, ovaj emulgator takođe ima prednost jer se za kraće vreme i uz manji utrošak energije postiže odgovarajući stepen kristalnosti odnosno željena topivost i mazivost.

LITERATURA

1. Timms R.E. (2003): Confectionery Fats Handbook, Properties, Production and Application, The Oil Press, Bridgwater, England.
2. Wennermark M.: Finished product design Confectionery Fats, High Quality Performing Filling Fats, AOCS Congress, Budapest, (1992)
3. Pajin B., Đ. Karlović, R. Omorjan, V. Sovilj, D. Antić (2007): Influence of filling fat type on praline products with nougat filling, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 109, No. 12, 1203-1207.
4. Whitehurs, R. J. (2004): Emulsifiers in Food Technology, Blackwell Publishing Ltd, Oxford OX4 2DQ, UK.
5. IOCCC 2000a. Viscosity of Cocoa and Chocolate Products, Analytical Method 46, Available from CAOISCO, rue Defacqz 1, B-1000 Bruxelles, Belgium
6. ISO 8292/1. 1991 4 Animal and vegetable fats and oils – Determination of solid fat content – Pulsed nuclear magnetic resonance method.
7. Fouber I., Vanrollenghem P.A., Vanhoutte B., Dewettinck K., (2002): Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats, Food Research International 35, 945-956.

UTICAJ SADRŽAJA NEČISTOĆA I LJUSKE SEMENA NA SENZORSKA SVOJSTVA HLADNO PRESOVANOG ULJA SUNCOKRETA

Tamara Premović, Etelka Dimić, Ranko Romanić, Aleksandar Takači

Na svetskom, ali i na domaćem tržištu vlada velika potražnja i potrošnja hladno presovanih ulja. U ovom radu je ispitana uticaj različitog udela nečistoća i ljske u materijalu za presovanje na senzorski kvalitet (izgled, miris, ukus, aromu i boju) hladno presovanog ulja suncokreta. Utvrđeno je da prisustvo nečistoća i ljske u polaznom materijalu veoma nepovoljno utiče na senzorski kvalitet ulja suncokreta, dobijenog presovanjem na pužnoj presi. Efekat prisustva nečistoća i ljske na boju ulja ispitana je, pored senzorske analize i određivanjem transparencije, sadržaja ukupnih karotenoida i sadržaja ukupnih hlorofila. Utvrđeno je da prisustvo većih količina nečistoća i ljske utiče na povećanje sadržaja ukupnih pigmenta, karotenoida i hlorofila, a samim tim i na smanjenje vrednosti transparencije u hladno presovanom ulju suncokreta.

Ključne reči: hladno presovano ulje suncokreta, nečistoća, ljska, senzorska svojstva, boja

INFLUENCE OF IMPURITIES AND HULL CONTENT OF SEED ON SENSORY CHARACTERISTICS OF COLD PRESSED SUNFLOWER OIL

At the world and also at the domestic market, the demand and consumption of cold pressed oils are increasing. The influence of impurities and hull in the material for pressing on sensory quality (appearance, odour, taste, flavour and colour) of cold pressed sunflower oil was investigated. It was found that the impurities and hull in the initial material have a very unfavourable influence on the sensory quality of sunflower oil obtained by pressing on screw press. The influence of different content of impurities and hull on the colour of the oil was investigated by determining the transparency, content of total carotenoids and content of total chlorophylls, beside the sensory analysis. The presence of impurities and hull influences the increase of content of total pigments, carotenoids and chlorophylls, and therefore the decrease of transparency of cold pressed sunflower oil.

Key words: cold pressed sunflower oil, impurities, hull, sensory characteristics, colour

UVOD

Jestiva ulja se nalaze u kategoriji osnovnih i neophodnih životnih namirnica, koja se konzumiraju neposredno kao takva ili se primenjuju za različite oblike pripremanja hrane. Ulja zauzimaju posebno mesto u ishrani, zbog svog višestrukog značaja: glavni su izvor energije, liposolubilnih vitamina, esencijalnih masnih kiselina i drugih važnih minornih komponenata (Lepšanović i Lepšanović, 2000).

Usled razvoja svesti kod ljudi o zdravom načinu života i potrebi da konzumiraju hranu sa

pozitivnim efektom na zdravlje, hranu bogatu zaštitnim komponentama, počela se razvijati potreba za unapređenjem proizvodnje ulja, koja bi sačuvala i zaštitala njihove postojeće, prirodne, vredne komponente tj. javila se potreba za proizvodnjom hladno presovanih ulja, koja su danas gotovo uobičajena pojava u svim regionima sveta (Tuberoso et al., 2007).

Novije tendencije su proizvodnja jestivih nerafinisanih ulja od semena raznih uljarica npr. semena suncokreta, soje, repice, zatim lana, saflora, kukuruznih klica i dr. Čini se da je u ovoj paleti ipak najzastupljenije hladno presovano ulje suncokreta, koje osvaja tržište, čak i u zemljama gde se primat daje maslinovom ulju (Dimić, 2005). Na našem tržištu se takođe znatno

povećala potražnja i potrošnja hladno presovanih ulja, naročito suncokretovog.

Sa širom upotrebot biljnih ulja potrebno je i znanje o njihovom kvalitetu. Iako postoje mnogi pokazatelji koji se mogu objektivno meriti i pomoću njih iskazati hemijski, biološki, nutritivni i zdravstveni kvalitet, pri ocenjivanju kvaliteta jestivih nerafinisanih ulja veoma značajno, čak prvo mesto zauzimaju senzorska svojstva (Domić, 2005).

U odnosu na rafinisanu, hladno presovana ulja imaju izraženja senzorska svojstva, pa ova ulja time doprinose formiranju specifične arome hrane i omogućuju poseban gastronomski užitak (Šmit i sar., 2005).

Poznato je da je izbor i kvalitet sirovine jedan od najvažnijih parametara kvaliteta ulja dobijenog hladnim presovanjem, ali da i drugi parametri imaju uticaj. Neki od mnogobrojnih faktora kvaliteta hladno presovanih ulja su i tehnologija prerade (Domić i sar., 1997), uslovi čuvanja semena, odnosno ulja, prisustvo nečistoća, stranih primesa, kao i ljske u materijalu za presovanje i dr. (Domić, 2005).

Budući da je hladno presovano ulje suncokreta široko zastupljeno na tržištu, a senzorski kvalitet ulja je izuzetno značajan, kako sa aspekta proizvođača, tako i potrošača ovih ulja, u ovom radu su ispitana senzorska svojstva hladno presovanog ulja suncokreta, u zavisnosti od prisustva različitog udela nečistoća i ljske u polaznom materijalu za presovanje.

MATERIJAL I METODE ISPITIVANJA

Za ispitivanje u okviru ovog rada pripremljeno je pet uzoraka hladno presovanih ulja suncokreta. Ulja su dobijena presovanjem semena suncokreta domaćeg hibrida Cepko iz redovnog uzgoja 2009. godine, 30 dana nakon žetve. Oznake i identifikacija ispitanih uzoraka date su u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake i identifikacija uzoraka
Table 1. Identification of samples

Oznaka uzorka	Sadržaj nečistoća (%)	Udeo ljske (%)
1	0	16
2	5	0
3	5	32
4	10	16
5	0	0

Hladno presovana ulja su proizvedena u pogonu "mini uljare" presovanjem semena suncokreta sa navedenim udelom nečistoća i

ljske, pomoću pužne prese "Anton Fries", Nemačka, pri kapacitetu prese $6,3\text{-}9,9 \text{ kg}\text{h}^{-1}$ i pri broju obrtaja puža $30\text{-}45 \text{ min}^{-1}$. Temperatura ulja neposredno po izlasku iz prese je bila $55\text{-}60^\circ\text{C}$.

Presovana ulja su držana 24 časa pri sobnoj temperaturi ($20\text{-}25^\circ\text{C}$) radi sedimentacije taloga, nakon čega je gornji sloj ulja dekantiran i filtriran kroz običan laboratorijski filter papir.

Senzorsko ispitivanje uzoraka obavila je tročlana komisija eksperata, a kao parametri kvaliteta ispitivani su: izgled, miris, ukus, aroma i boja, pri čemu je senzorski kvalitet izražen u bodovima i opisno (Domić i Turkulov, 2000). Pored senzorskog ispitivanja, boja ulja određena je i merenjem transparancije pri 455 nm u odnosu na ugljen-tetrahlorid (Domić i Turkulov, 2000), kao i određivanjem sadržaja ukupnih karotenoida (kao β -karoten) i sadržaja ukupnih hlorofila (Wolff, 1968).

PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

Dobijeni rezultati senzorskog ispitivanja uzoraka prikazani su na slici 1. Rezultati pokazuju da se uzorak oznake 5 može okarakterisati kao "delikatesno ulje", tj. ulje izuzetno prijatnog ukusa i mirisa. Aroma ovog ulja je svojstvena, optimalno izražena na aromu svežeg, osušenog i zdravog sirovog jezgra suncokreta. Uzorak oznake 1 ima, za nijansu slabiju aromu, jer mu je miris slabije izražen na sirovinu. Ostali uzorci ulja imaju aromu daleko lošiju od svojstvene. Uzorci oznaka 2 i 3 imaju svojstven miris i ukus na sirovinu, ali sa slabo izraženim stranim mirisom i slabo izraženim ukusom na sirovinu (uzorak 2), odnosno izraženim stranim ukusom (uzorak 3). Uzorak oznake 4 ima najlošiju aromu od svih ispitanih uzoraka. Ovo ulje ima svojstven miris na sirovinu, uz prisustvo jače izraženog stranog mirisa, a istovremeno ima i nesvojstven ukus sa veoma izraženim stranim ukusom. Sa ovakvim senzorskim svojstvima, ovo ulje se ne bi moglo prihvati za neposrednu potrošnju, u odnosu na zahteve važećih zakonskih propisa o kvalitetu jestivih ulja (Pravilnik, 2006).

Prema rezultatima ispitivanja arome uzoraka oznaka 3 i 4, odnosno uzoraka 1 i 2 uočava se da istovremeno prisustvo nečistoća i ljske u materijalu za presovanje ima najnepovoljniji uticaj na aromu ulja. Upoređujući dalje rezultate arome uzoraka oznaka 1 i 2, utvrđeno je da prisustvo nečistoća u materijalu za presovanje, ima nepovoljniji uticaj od prisustva ljske. Uzorci oznaka 3 i 4 imaju najslabiju aromu, naročito ukus, što se može objasniti činjenicom da prisustvo određenog udela nečistoća i ljske u

materijalu za presovanje, u značajnoj meri dovodi do pojave neprijatnog gorkog ukusa hladno presovanog ulja suncokreta. Do sličnih rezultata došla je i grupa autora Šmit i sar. (2005).

Rezultati ovih ispitivanja, o uticaju nečistoća i lјuske na aromu hladno presovanih ulja suncokreta, su u skladu i sa dostupnim literaturnim podacima (Dimić, 2005).

Sa slike 1 se takođe vidi da tri uzorka ulja imaju maksimalan broj bodova kada je izgled, kao parametar senzorskog kvaliteta u pitanju, i to uzorci oznaka 1, 2 i 5. Za razliku od ovih ulja, koja su "brilijantno" bistra i prozirna, uzorci oznaka 3 i 4 imaju uočljivo blago zamućenje bez vidljivog taloga, a samim tim i niži broj bodova za izgled ulja. Upoređujući izgled uzoraka 1 i 2, uočeno je da prisutne količine nečistoća (5%) i lјuske (16%), nemaju negativan uticaj na izgled ulja. Međutim, u uzorcima oznaka 3 i 4 prisutne količine nečistoća i lјuske imaju podjednako nepovoljan uticaj na izgled ulja, pri čemu izazivaju smanjenje bistrine, odnosno pojavu blagog zamućenja.

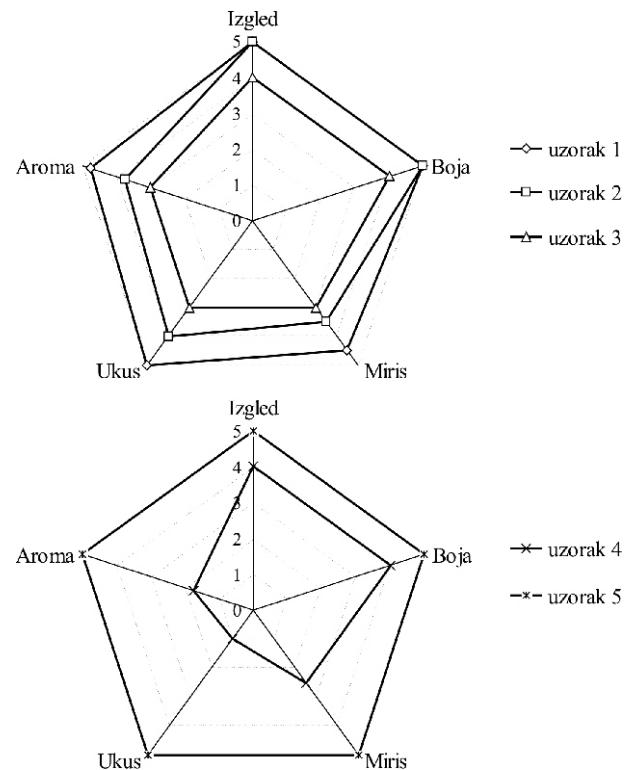
Od svih ispitanih uzoraka ulja tri imaju maksimalan broj bodova kada je boja, kao parametar senzorskog kvaliteta, u pitanju i to uzorci 1, 2 i 5 (slika 1). Pomenuta tri uzorka ulja, imaju karakterističnu, privlačnu i potpuno svojsvenu žutu boju, za razliku od uzoraka 3 i 4 koji imaju svojstvenu boju, ali sa neznatnim odstupanjem u nijansi, a samim tim i niži broj bodova. Ova činjenica se, takođe, može objasniti nepovoljnim uticajem istovremeno prisutnih nečistoća i lјuske u polaznom materijalu za presovanje, na boju ulja.

Tabela 2. Transparencija i sadržaj pigmenata hladno presovanih ulja suncokreta

Table 2. Transparency and content of pigments of cold pressed sunflower oil

Oznaka uzorka	POKAZATELJ		
	Transparencija (% pri 455 nm u odnosu na CCl ₄)	Sadržaj ukupnih karotenoida (mg/kg)	Sadržaj ukupnih hlorofila (mg/kg)
1	32,76 ± 0,006 ^a	8,77± 0,050 ^a	-
2	36,21± 0,006 ^a	8,10± 0,035 ^a	0,21± 0,005
3	16,37± 0,000 ^b	14,43± 0,050 ^b	0,50± 0,005
4	14,75± 0,015 ^b	15,30± 0,050 ^b	1,21± 0,005
5	43,60± 0,029 ^c	6,52± 0,023 ^a	-

Rezultati prikazani u tabeli 2 izraženi su kao srednja vrednost tri ponavljanja i njihova standardna devijacija ($x_{sr} \pm SD$), a takođe su prikazane i statistički značajne razlike vrednosti



Slika 1. Grafički prikaz rezultata senzorskog ispitivanja hladno presovanih ulja suncokreta

Figure 1. Score of sensory quality of cold pressed sunflower oil

Rezultati ovog istraživanja potvrđuju podatke iz literature o značaju nečistoća i lјuske na boju hladno presovanih ulja (Dimić, 2005).

Razlike ispitanih uzoraka ulja u boji, konstatovane vizuelno, potvrđuju rezultati, kako vrednosti transparencije, tako i sadržaja ukupnih karotenoida, i sadržaja ukupnih hlorofila, koji su prikazani u tabeli 2.

transparencije i sadržaja ukupnih karotenoida među ispitivanim uzoraka ulja.

Minimalnu, odnosno maksimalnu vrednost transparencije imaju uzorci ulja oznaka 4,

odnosno 5, i to 14,75 i 43,60%, respektivno. Statističkom obradom rezultata vrednosti transparentcije u ispitivanim uljima, uočeno je postojanje statistički značajnih razlika ($\alpha=0,05$). Ispitivane uzorke ulja je (u tom smislu) moguće klasifikovati u 3 grupe (a,b,c): uzorke oznaka 1 i 2 (a), odnosno uzorke 3 i 4 (b), i uzorak oznake 5 (c) (tabela 2).

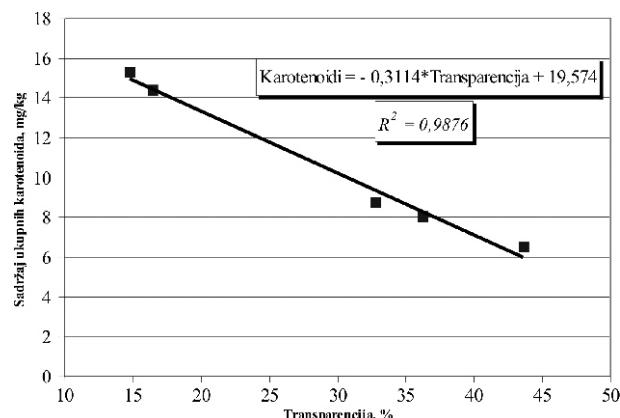
Podaci iz literature ukazuju da se transparentacija hladno presovanog suncokretovog ulja, različitih proizvođača, kreće u širokom intervalu od 15 do 70%, najčešće u intervalu 50-60%, što ulju daje svojstvenu zlatnožutu boju (Dimić, 2005). Prema literaturnim podacima, transparentacija hladno presovanog suncokretovog ulja oleinskog tipa iznosi 41,3%, dok je kod maslinovog hladno presovanog ulja 25,2%. Kod devičanskog maslinovog ulja vrednosti transparentcije su male i nalaze se u intervalu 2,1-7,7% (Dimić i Romanić, 2004).

U ispitivanim uzorcima hladno presovanih ulja suncokreta sadržaj ukupnih karotenoida, izražen kao β -karoten, kreće se u intervalu od 6,49 (uzorak 5) do 15,30 mg/kg (uzorak 4), tabela 2, što je znatno veći sadržaj ukupnih karotenoida u odnosu na podatke u literaturi, koji iznose 3,8-7,5 mg/kg (Dimić, 2005). Statističkom obradom rezultata sadržaja ukupnih karotenoida utvrđeno je da između uzoraka 1, 2, i 5 (a) i između uzoraka oznaka 3 i 4 (b), ne postoje statistički značajne razlike, dok je između pomenute dve grupe uzoraka ulja (a i b) utvrđeno postojanje statistički značajne razlike ($\alpha=0,05$) (tabela 2).

Dobijene vrednosti sadržaja karotenoida u ispitivanim uzorcima ulja se mogu objasniti pretpostavkom da rezultati ne predstavljaju samo vrednosti sadržaja ukupnih karotenoida u ispitivanim uljima, već da i nečistoća i ljska prisutne u materijalu za presovanje sadrže određenu količinu istih ili sličnih pigmenata.

Iz rezultata ispitivanja (tabela 2) uočeno je da između vrednosti transparentcije i sadržaja ukupnih karotenoida kod ispitivanih uzoraka ulja postoji negativna korelacija sa visokim stepenom korelacije ($R^2>0,9$), slika 2, što je u skladu sa podacima iz literature (Dimić i Romanić, 2004).

Veće količine ukupnih karotenoida prisutne su u ulju palme, semena tikve, kukuruznih klica, suncokreta i dr. (Dimić, 2005). Po nalazima Tuberozo et al. (2007), sadržaj β -karotena u suncokretovom ulju iznosi 0,1 mg/kg, dok je sadržaj ukupnih karotenoida 2-4 mg/kg. U sojinom i repičinom ulju sadržaj ukupnih karotenoida iznosi 20-35 mg/kg i 25-100 mg/kg, respektivno (Dimić i Turkulov, 2000).



Slika 2. Korelacija između sadržaja ukupnih karotenoida i transparentcije ispitivanih hladno presovanih ulja suncokreta

Figure 2. Correlation of carotenoids content and transparency of cold pressed sunflower oil

U ispitivanim uzorcima ulja sadržaj hlorofila se kreće, od tragova do 1,208 mg/kg (tabela 2). Uzorci oznaka 1 i 5 sadrže ukupne hlorofile u tragovima, uzorak 2 ima nešto veći sadržaj ukupnih hlorofila ($0,21\pm0,005$ mg/kg), dok je najveći sadržaj ukupnih hlorofila u uzorku 3 ($0,50\pm0,005$ mg/kg) i uzorku 4 ($1,21\pm0,005$ mg/kg). Upoređujući vrednosti sadržaja ukupnih hlorofila, utvrđeno je da prisustvo nečistoća u materijalu za presovanje daje veći sadržaj ukupnih hlorofila u ulju. Prisustvo ljske nema uticaja na sadržaj ukupnih hlorofila u dobijenim uljima. Uočeno je, takođe, da istovremeno prisustvo nečistoća i ljske ima za posledicu veći sadržaj ukupnih hlorofila.

Upoređujući dalje ove rezultate sa rezultatima boje određene senzorskim ispitivanjem utvrđeno je da uzorci ulja koji imaju manji sadržaj ukupnih karotenoida i hlorofila imaju veću ili maksimalnu ocenu za boju kao parametar senzorskog kvaliteta.

Ukupni hlorofili su u većim količinama prisutni uglavnom u nerafinisanom maslinovom ulju i ulju koštice grožđa (Dimić, 2005). Prema literaturnim podacima (Dimić i Romanić, 2004) sadržaj ukupnih hlorofila u maslinovom devičanskom ekstra virgin ulju poreklom iz mediteranskih zemalja se nalazi u intervalu 7,73-15,08 mg/kg.

U suncokretovom ulju sadržaj ukupnih hlorofila se kreće u intervalu 0,5-0,8 mg/kg (Dimić i Turkulov, 2000), u hladno presovanom ulju oleinskog tipa sadržaj ukupnih hlorofila je 5,15 mg/kg (Dimić i Romanić, 2004).

ZAKLJUČAK

Utvrđeno je da na senzorska svojstva hladno presovanih ulja suncokreta nepovoljno utiče,

kako prisustvo nečistoća, tako i lјuske u materijalu za presovanje, s tim da znatno nepovoljniji uticaj ima nečistoća. Istovremeno prisustvo nečistoća i lјuske u polaznom materijalu za presovanje, uzrokuje najlošiji senzorski kvalitet hladno presovanih ulja.

Poredeći rezultate senzorskog ispitivanja ulja proizlazi da aroma tj. miris i ukus ulja, u daleko većoj meri zavise od prisustva nečistoća i lјuske u odnosu na izgled i na boju ulja.

Sem toga prisustvo nečistoća i lјuske u polaznom materijalu za presovanje gotovo identično utiče na izgled i na boju ulja.

Rezultati ovih ispitivanja ukazuju i da je boja parametar senzorskog kvaliteta ulja koja, manje od svih ostalih parametara, zavisi od prisustva nečistoća i lјuske u polaznom materijalu za presovanje.

Sumirajući rezultate određivanja senzorskog kvaliteta može se zaključiti da se presovanjem materijala bez nečistoća i bez lјuske, dobija najkvalitetnije hladno presovano ulje.

Takođe, prisustvo nečistoća i lјuske u polaznom materijalu za presovanje u većoj količini, uzrokuje veći sadržaj ukupnih karotenoida i hlorofila, kao i manju vrednost transparencije u hladno presovanim uljima suncokreta.

LITERATURA

1. Dimić, E., J. Turkulov, Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.

2. Dimić, E., Hladno ceđena ulja, Monografija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
3. Dimić, E., R. Romanić, Analiza kvaliteta maslinovog ulja i hladno ceđenog suncokreto-vog ulja oleinskog tipa, Uljarstvo, 35 (3-4): 17-26 (2004).
4. Dimić, E., J. Turkulov, Đ. Karlović, N. Keser, Kvalitet jestivih nerafinisanih ulja suncokreta u zavisnosti od načina dobijanja, 38. Savetovanje industrije ulja, Zbornik radova, pp. 23-30, Budva, 1997.
5. Lepšanović, L., Lj. Lepšanović, Klinička lipidologija, Savremena administracija, Beograd, 2000.
6. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestiva biljna ulja i masti, margarin i druge masne namaze, majonez i srodne proizvode („Sl. list SCG“, br. 23/06).
7. Šmit, K., E. Dimić, R. Romanić, K. Bjelobaba-Bošnjak, B. Mojsin, Uticaj lјuske na kvalitet hladno ceđenog ulja suncokreta, 46. Savetovanje industrije ulja, Zbornik radova, pp. 89-93, Petrovac na moru, 2005.
8. Tuberoso, C.I.G., A. Kowalczyk, E. Sarritzu, P. Cabras, Determination of antioxidant activity in commercial oilseeds for food use, Food Chemistry, 103: 1494-1501 (2007).
9. Wolff, J.P., Manuel d'analyse des corps gras, pp. 186-188, Azoulay, Editeur, Paris, 1968.

OKSIDATIVNA STABILNOST HLADNO CEĐENOGL ULJA SUNCOKRETA OLEINSKOG TIPA PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA

Ranko Romanić, Etelka Dimić

Poslednjih deset do dvadeset godina u našoj zemlji je došlo do ekspanzije osnivanja malih pogona za proizvodnju jestivih nerafinisanih ulja, tzv. „mini-uljara”. U tim pogonima proizvodi se, najčešće suncokretovo ulje, uglavnom linolnog, a znatno manjoj meri i oleinskog tipa. U ulju oleinskog tipa, visok sadržaj mononezasićene oleinske kiseline obezbeđuje daleko veću oksidativnu stabilnost, odnosno održivost. U ovom radu je na bazi relevantnih pokazatelja ispitana oksidativna stabilnost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog tipa. Radi poređenja, paralelno su pri istim uslovima ispitana i ulja linolnog tipa, i to hladno ceđeno i rafinirano. Za ispitivanje oksidativne stabilnosti primjenjen je Shaal-Oven test u sušnici pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$ u mraku, a promene su praćene na bazi vrednosti peroksidnog i anisidinskog broja, odnosno R-vrednosti. Kod hladno ceđenog ulja oleinskog tipa, zahvaljujući visokom sadržaju oleinske kiseline do značajnog porasta peroksidnog i anisidinskog broja i smanjenja R-vrednosti, pri navedenim uslovima dolazi tek nakon više od 30 dana.

Ključne reči: hladno ceđeno ulje suncokreta oleinskog tipa, peroksidni broj, R-vrednost, oksidativna stabilnost

OXIDATIVE STABILITY OF COLD PRESSED OLEIC TYPE SUNFLOWER OIL AT HIGHER TEMPERATURES

A great number of small plants for production of edible non-refined oils, so called „mini-refineries” were formed the last ten to twenty years. Sunflower oil, mainly linoleic type and significantly less of oleic type, is mostly produced in these plants. The oleic type sunflower oil is of high oxidative stability, i.e. shelf-life due to high content of monounsaturated oleic acid. The oxidative stability of oleic type sunflower oil was investigated on the basis of relevant characteristics. Under the same conditions, cold pressed and refined linoleic type sunflower oil was also investigated, applying the Shaal-Oven test at $63\pm2^{\circ}\text{C}$, in the dark. The changes were followed on the basis of peroxide and anisidine value, i.e. R-value. In cold pressed oleic type sunflower oil, due to the high content of oleic acid, a significant increase of peroxide and anisidine values, and decrease of R-value was observed after more than 30 days at the mentioned conditions.

Key words: oleic type cold pressed sunflower oil, peroxide value, R-value, oxidative stability

UVOD

Danas, u Srbiji, kao i u mnogim evropskim zemljama i zemljama u okruženju, suncokret predstavlja dominantnu sirovину u proizvodnji jestivih ulja. Suncokretovo ulje se u najvećoj meri proizvodi i plasira kao rafinirano, a poslednjih godina i kao jestivo nerafinirano, odnosno hladno ceđeno ulje. Za njih su karakteristična specifična senzorska svojstva, pre svega miris i ukus na izvornu sirovинu, po čemu se u potpunosti

razlikuju od rafiniranih. Asortiman i obim proizvodnje ovih ulja, i kod nas i u našem okruženju je, već izvesno vreme, u stalnom porastu (Dimić, 2005; Rađ et al., 2008).

Oplemenjivači, kako u svetu, tako i u našoj zemlji permanentno nastoje da stvore hibride suncokreta različitog kvaliteta ulja radi povećanja njegove održivosti i nutritivne vrednosti, što u najvećoj meri zavisi od sastava masnih kiselina i sadržaja i sastava minornih sastojaka ulja: tokoferola, sterola, karotenoida i dr. (Przybylski and Eskin, 2006; Miklić i sar., 2008; Wittkop et al., 2009). Kod suncokreta standardnog, linolnog tipa

u sastavu masnih kiselina ulja dominira linolna kiselina (oko 65%). Međutim, poseban značaj ima oleinski tip suncokretovog ulja, kod kojeg prema usvojenim kriterijumima sadržaj oleinske kiseline mora biti veći od 80% (Miklić i sar., 2008; Rađ et al., 2008; Garcés et al., 2009).

Visok sadržaj mononezasićene oleinske kiseline, kao i eventualno izmenjen sadržaj i sastav pojedinih minornih sastojaka obezbeđuje da ovo ulje ima daleko veću oksidativnu stabilnost, odnosno održivost (Kamal-Eldin, 2006; Romanić i Dimitić, 2006; Miklić i sar., 2008; Rađ et al., 2008). Zahvaljujući tome ulje sa višim sadržajem oleinske kiseline se u ishrani preporučuje kao delimična ili potpuna zamena za ulje standardnog, linolnog tipa i „zasićenih masti“. S druge strane se, zbog visoke oksidativne stabilnosti pri povišenim temperaturama, može koristiti kao medijum za prženje pri termičkim postupcima pripreme hrane (Kamal-Eldin, 2006; Rađ et al., 2008; Garcés et al., 2009).

U mnogim, u svetu značajnim reonima za proizvodnju suncokreta, visokooleinski, odnosno srednjeoleinski tip je postao preovladavajući (Francuska, SAD, Španija), a u mnogim drugim reonima je u značajnom porastu (Mađarska, Ukrajina, Rumunija, Argentina) (Dozeti i Vuković, 2007; Warner et al., 2008). Poslednjih deset do dvadeset godina u našoj zemlji je došlo do ekspanzije osnivanja malih pogona za proizvodnju jestivih nerafinisanih ulja, tzv. „mini-uljara“. U tim pogonima proizvodi se, najčešće suncokretovo ulje, uglavnom linolnog, a u znatno manjoj meri i oleinskog tipa (Dimitić, 2005).

Podaci o oksidativnoj stabilnosti ulja su od velikog značaja prilikom definisanja mogućnosti i načina njihovog korišćenja, a isto tako i pri određivanju njihove održivosti i preporučenog roka upotrebe. Cilj ovog rada je da se na bazi relevantnih pokazatelja ispita oksidativna stabilnost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog tipa. Radi poređenja, paralelno su pri istim uslovima ispitana i ulja linolnog tipa, i to hladno ceđeno i rafinisano.

MATERIJAL I METODE

Materijal

Radi sagledavanja promena do kojih je došlo, u određenom vremenskom periodu, pri povišenim temperaturama ($63\pm2^{\circ}\text{C}$), ispitani su sledeći uzorci:

- *hladno ceđeno ulje suncokreta oleinskog tipa;* sadržaj oleinske kiseline 79,1%

- *hladno ceđeno ulje suncokreta linolnog tipa;* sadržaj linolne kiseline 62,7%
- *rafinisano ulje suncokreta linolnog tipa;* sadržaj linolne kiseline 63,0%

Hladno ceđeno ulje suncokreta oleinskog tipa dobijeno je presovanjem semena novosadskog hibrida NS-Olivko iz redovne proizvodnje. Očišćeno seme bez ljuštenja, sa sadržajem vlage od 8,5%, presованo je na laboratorijskoj pužnoj presi „Komet“. Temperatura izlaznog ulja kretala se oko 40°C . Nakon tri dana odležavanja pri sobnoj temperaturi radi sedimentacije taloga, ulje je dekantirano i filtrirano kroz običan naborani laboratorijski filter papir.

Za hladno ceđeno ulje linolnog tipa uzeto je seme domaćih hibrida, takođe iz redovne proizvodnje. Ulje je dobijeno presovanjem semena na istoj opremi i pri istim uslovima kao i ulje oleinskog tipa.

Sveže rafinisano ulje je nabavljeno od jedne uljare u Srbiji. Ulje je dobijeno uobičajenom tehnologijom uz primenu postupka fizičke rafinacije.

Tabela 1. Oznake i identifikacija uzorka

Table 1. Labels and identification of samples

Oznaka uzorka	Vrsta ulja	Tip suncokreta
HCU-O	hladno ceđeno	oleinski
HCU-L	hladno ceđeno	linolni
RU-L	rafinisano	linolni

Metode

Za ispitivanje oksidativne stabilnosti hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog tipa u odnosu na oksidativnu stabilnost hladno ceđenog i rafinisanog ulja linolnog tipa primenjen je Shaal-Oven test u sušnici pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$ u mraku (Dimitić i Turkulov, 2000). Ovaj test je dinamički test kod kojeg do ubrzanih oksidativnih promena u ulju dolazi usled delovanja topote, a bez uticaja svetlosti. Navedene promene su u definisanim vremenskim intervalima, kod sva tri uzorka, praćene u periodu do ukupno 14 dana. Pri tome je svaki put, za kratko vreme, izdvojena „mala“ količina uzorka potrebna za ispitivanja, a ostatak je vraćan u sušnicu. Sa praćenjem promena kod hladno ceđenog ulja oleinskog tipa, HCU-O je nastavljeno i nakon navedenog vremena, odnosno ukupno 36 dana. Oksidativne promene uzoraka pri navedenim temperaturama i u navedenim vremenskim intervalima, utvrđene su na bazi vrednosti: peroksidnog broja, SRPS ISO 3960 (2001), anisidinskog broja, SRPS ISO 6885 (2003) i

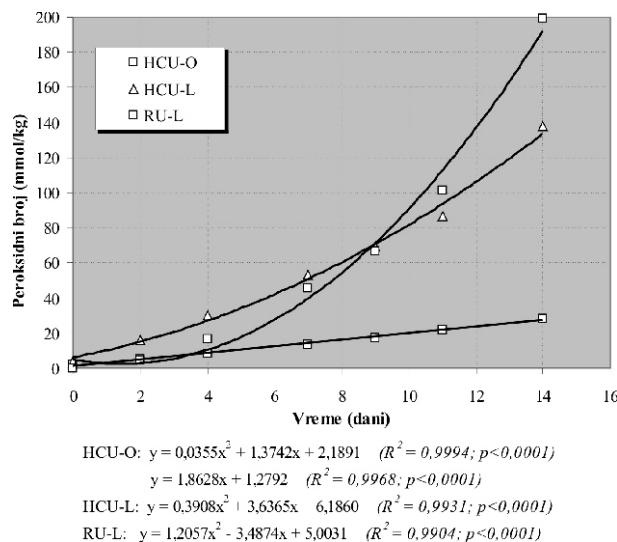
specifičnih apsorbancija pri talasnim dužinama 232 i 270 nm, SRPS EN ISO 3656 (2008), odnosno R-vrednosti (Dimić i Turkulov, 2000). Sva ispitivanja su rađena u tri ponavljanja, a za prikazivanje na slikama je korišćena njihova srednja vrednost.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazane su promene peroksidnog broja hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$ u periodu do 14 dana.

Kod sva tri uzorka došlo je do evidentnog porasta peroksidnog broja i to u znatno većoj meri kod hladno ceđenog, HCU-L i rafinisanog ulja linolnog tipa, RU-L u odnosu na hladno ceđeno ulje oleinskog tipa, HCU-O. Za 14 dana kod uzorka HCU-O peroksidni broj se povećao sa početne vrednosti 1,99 mmol/kg do vrednosti 28,51 mmol/kg, što je porast od približno 14 puta. Istovremeno pri istim uslovima, kod uzorka HCU-L peroksidni broj se povećao za oko 38 puta (sa 3,64 na 137,51 mmol/kg), a kod uzorka RU-L peroksidni broj se povećao sa 0,15 na 199,28 mmol/kg. To znači da približno pri povećanju peroksidnog broja za 1 mmol/kg kod rafinisanog ulja linolnog tipa, on kod hladno ceđenog ulja oleinskog tipa poraste samo za 0,01 mmol/kg, a kod hladno ceđenog ulja linolnog tipa za 0,03 mmol/kg. Pri tome ne treba izgubiti iz vida visok sadržaj oleinske kiseline kod uzorka HCU-O i visok sadržaj linolne kiseline kod uzorka HCU-L i RU-L.

Prema literaturnim podacima linolna masna kiselina se za oko 40 puta „brže“ oksiduje od oleinske (Przybylski and Eskin, 2006). Isto tako od velikog značaja za ove promene su i u manjoj ili u većoj meri očuvani prirodno prisutni minorni sastojci u ulju suncokreta, bilo u slučaju visokog sadržaja oleinske (uzorak HCU-O: 79,1%) ili u slučaju približno istog sadržaja linolne kiseline (uzorci HCU-L i RU-L, respektivno: 62,7 i 63%). Warner et al. (2008) su ispitivali oksidativnu stabilnost sirovog ekstrahovanog ulja suncokreta srednjeoleinskog i visokooleinskog tipa sa različitim sadržajem γ -tokoferola, respektivno 18-680 mg/kg i 10-522 mg/kg. Pratili su promene peroksidnog broja i sadržaja heksanala, kao karakterističnog sekundarnog produkta oksidacije ulja, pri temperaturi 60°C u mraku u periodu do 4 dana kod ulja srednjeoleinskog tipa, odnosno 5 dana kod ulja visokooleinskog tipa. Peroksidni broj kretao se u opsegu 5-40 meq/kg, sa vrednostima manjim u slučaju većeg sadržaja γ -tokoferola.



Slika 1. Promene peroksidnog broja hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta tokom Shaal-Oven testa pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$

Figure 1. Change of peroxide value of cold pressed (oleic and linoleic type) and refined sunflower oil during Schaal-Oven test at $63\pm2^{\circ}\text{C}$

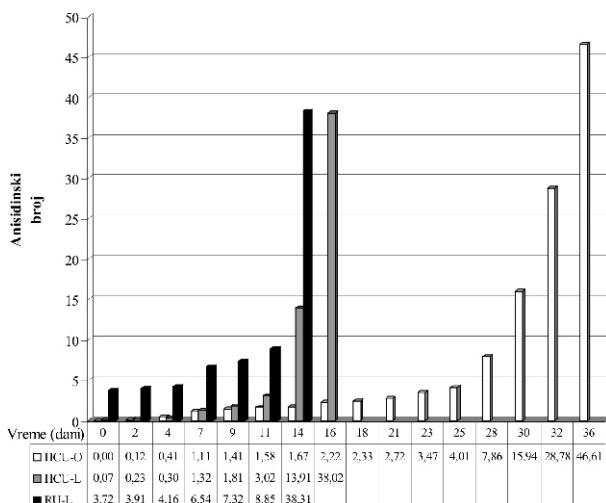
Promene peroksidnog broja ispitanih uzoraka tokom vremena se mogu sa visokim koeficijentom determinacije ($R^2>0,9$) predstaviti polinomom drugog stepena, odnosno jednačinom kvadratne funkcije opšteg oblika $y=ax^2+bx+c$. Kako je kod uzorka HCU-O vrednost koeficijenta a prilično mala, član ax^2 se može zanemariti iz čega proizilazi linearna zavisnost ($y=mx+n$) sa veoma visokim koeficijentom determinacije ($R^2>0,9968$).

Daljim praćenjem promena peroksidnog broja kod uzorka HCU-O, utvrđeno je da se nakon 32, odnosno 36 dana, respektivno, dobijaju veoma slične vrednosti peroksidnog broja vrednostima kod uzorka HCU-L, odnosno uzorka RU-L dobijenim nakon 14 dana.

Promene anisidinskog broja hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta pri navedenim uslovima Shaal-Oven testa u periodu do 14 dana prikazane su na slici 2.

Promene anisidinskog broja pri temperaturi $63\pm2\text{EC}$ u periodu do 14 dana bile su najmanje izražene kod uzorka I, sa vrednosti 0,00 njegova vrednost je porasla na 1,67. Kod uzorka HCU-L i RU-L, ovaj porast je bio, respektivno, 8 odnosno 23 puta veći u odnosu na uzorak HCU-O.

Daljim praćenjem promena anisidinskog broja kod uzorka HCU-O, utvrđeno je da se tek u periodu 32-36 dana, dobija slična vrednost anisidinskog broja vrednosti kod uzorka RU-L, dobijenoj nakon 14 dana. Nakon ukupno 16 dana to je slučaj i kod uzorka HCU-L.

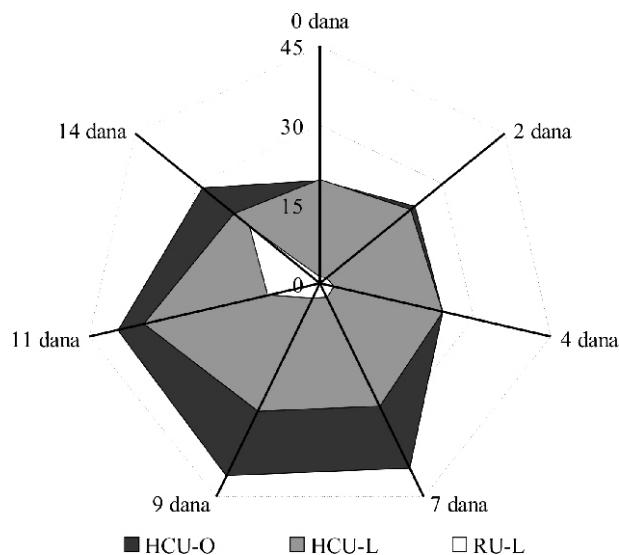


Slika 2. Promene anisidinskog broja hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta tokom Shaal-Oven testa pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$

Figure 2. Change of anisidine value of cold pressed (oleic and linoleic type) and refined sunflower oil during Schaal-Oven test at $63\pm2^{\circ}\text{C}$

Međutim, treba istaći da hladno ceđena ulja, ukoliko su dobijena od kvalitetnog suncokreta, ne sadrže „nagomilane” sekundarne proizvode oksidacije, a vrednosti anisidinskog broja su im 0,00 ili veoma male (Dimić, 2005). Zbog primene postupka rafinacije i uslova pri kojima se on izvodi ovo nije slučaj i kod rafinisanog ulja suncokreta. Ako na sličan način razmotrimo i nastale promene peroksidnog broja jasno je da njegova mala polazna vrednost, ne uzimajući u obzir vrstu i sastav ulja ne može „*a priori*” značiti i dobru oksidativnu stabilnost. Prema rezultatima Warner et al. (2008) pri temperaturi 60°C u mraku u periodu do 4 dana kod ulja srednjoleinskega tipa sadržaj heksanalata se kretao u opsegu 1-2,5 mg/kg, a kod ulja visokooleinskog tipa, u periodu do 5 dana sadržaj heksanalata je bio u opsegu 1,5-3,5 mg/kg. U oba slučaja količine nastalog heksanalata su u negativnoj korelaciji sa sadržajem γ -tokoferola.

Specifične apsorbancije ulja pri 232 i 270 nm su takođe pokazatelj prisutnih sekundarnih i primarnih produkata oksidacije, odnosno sadržaja konjugovanih diena i triena. Njihov odnos predstavlja veoma dobar pokazatelj oksidativnog stanja nerafinisanih ulja i naziva se R-vrednost (Dimić, 2005). Na slici 3 prikazane su promene R-vrednosti hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta pri navedenim uslovima Shaal-Oven testa u periodu do 14 dana.



Slika 3. Promene R-vrednosti hladno ceđenog (oleinski i linolni tip) i rafinisanog ulja suncokreta tokom Shaal-Oven testa pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$

Figure 3. Change of R-values of cold pressed (oleic and linoleic type) and refined sunflower oil during Schaal-Oven test at $63\pm2^{\circ}\text{C}$

Najveće R-vrednosti tokom posmatranog perioda imao je uzorak HCU-O. Pri tome je do 9-og dana R-vrednost porasla sa 19,37 na 49,50 nakon čega počinje prvo blago, a zatim tokom daljeg praćenja do 36. dana, sve intenzivnije da opada do vrednosti 12,34. To znači da u tom periodu sve većim intenzitetom nastaju i sekundarni proizvodi oksidacije. U ovom periodu uočen je i sve značajniji porast anisidinskog broja. Kod uzorka HCU-L za 11 dana R-vrednost je porasla sa 19,58 na 34,22, da bi nakon toga počela blago da opada. Kod uzorka RU-L dobijene su niske R-vrednosti u odnosu na hladno ceđena ulja, što je i očekivano obzirom da se radi o rafinisanom ulju.

ZAKLJUČAK

U odnosu na standardno ulje suncokreta linolnog tipa, kako rafinisano, tako i hladno ceđeno, hladno ceđeno ulje sa visokim sadržajem oleinske kiseline ima znatno bolju oksidativnu stabilnost pri temperaturi $63\pm2^{\circ}\text{C}$. Na bazi sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, oksidativna stabilnost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskega tipa je približno 5-8 puta veća u odnosu na ulje linolnog tipa. Imajući u vidu promene peroksidnog i anisidinskog broja, kao i promene R-vrednosti, visok sadržaj oleinske kiseline u ovom ulju doprinosi njegovoj visokoj oksidativnoj stabilnosti. Do značajnog porasta peroksidnog i anisidinskog broja i smanjenja

R-vrednosti, pri navedenim uslovima, kod hladno ceđenog ulja oleinskog tipa dolazi tek nakon više od 30 dana.

LITERATURA

1. De Leonardis, A., Macciola, V., Di Rocco, A. (2003). Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds. *J. Sci. Food Agric.*, 83: 523-528.
2. Dimić, E. (2005). Hladno ceđena ulja, Monografija, pp. 1-12, 53-64, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
3. Dimić, E., Turkulov, J. (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, pp. 131-137, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
4. Dozet, B., Vuković, Z. (2007). Perspektive oleinskog tipa suncokreta u Srbiji. 48. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 21-26, Herceg Novi.
5. Garcés, R., Martínez-Force, E., Salas, J.J., Venegas-Calerón, M. (2009). Current advances in sunflower oil and its applications. *Lipid Technology*, 21: 79-82.
6. Grompone, M. (2005). Sunflower Oil, pp. 655-725. In F. Shahidi, Bailey's industrial oil and fat products, Edible Oil and Fat Products: Edible Oils, Vol. 2. New Jersey, USA: J. Wiley & Sons.
7. Kamal-Eldin, A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108: 1051-1061.
8. Miklič, V., Hladni, N., Jocić, S., Marinković, R., Atlagić, J., Saftić-Panković, D., Miladinović, D., Dušanić, N., Gvozdenović, S. (2008). Oplemenjivanje suncoketa u Institutu za ratarstvo i povrтарstvo. *Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo*, 45 (1): 31-63.
9. Przybylski, R., Michael Eskin, N.A. (2006). Minor components and the stability of vegetable oils. *INFORM*, 17: 187-189.
10. Rađ, M., Schein, C., Matthäus, B. (2008). Virgin sunflower oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110: 618-624.
11. Romanić, R., Dimić, E. (2008). Održivost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog i linolnog tipa. 47. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 31-40, Herceg Novi.
12. SRPS ISO 3960 (2001). Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje peroksidnog broja. Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
13. SRPS ISO 6885 (2003). Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje anisidinskog broja. Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
14. SRPS EN ISO 3656 (2008). Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje apsorbancije u ultraljubičastoj oblasti izražene kao specifična UV-ekstinkcija. Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
15. Vannozzi, G.P. (2006). The perspectives of use of high oleic sunflower for oleochemistry and energy raws. *Helia*, 29: 1-24.
16. Warner, K., Miller, J., Demurin, Y. (2008). Oxidative stability of crude mid-oleic sunflower oils from seeds with high γ - and β -tocopherols levels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85: 529-533.
17. Wittkop, B., Snowdon, R.J., Friedt, W. (2009). Status and perspectives of breeding for enhanced yield and quality of oilseed crops for Europe. *Euphytica*, 170: 131-140.

OKSIDATIVNE PROMENE NA LIPIDIMA PETROVAČKE KOBASICE (PETROVSKÁ KLOBÁSA) TOKOM TRADICIONALNE PROIZVODNJE

Branislav Šojić, Ljiljana Petrović, Tatjana Tasić, Vladimir Tomović,
Snežana Savatić, Predrag Ikonić, Marija Jokanović, Natalija Džinić

U radu su ispitane oksidativne promene u tradicionalnoj fermentisanoj suvoj kobasici sa područja opštine Bački Petrovac ("Petrovská klobásá"). Izrađene su dve grupe kobasicu: od neohlađenog mesa (kobasica A) i od ohlađenog mesa (kobasica B). Kobasice A i B, proizvedene po istoj recepturi, podvrgnute su dimljenju, sušenju i zrenju u prirodnim (nekontrolisanim uslovima) do 120. dana. Tok oksidativnih promena praćen je preko vrednosti kiselinskog broja i malonildialdehida. Tokom celog procesa sušenja i zrenja vrednosti kiselinskog broja se značajno ($P < 0,05$) povećavaju u obe kobasicu. Oksidativne promene u kobasici A značajno ($P < 0,05$) su veće u odnosu na te promene u kobasici B, što ukazuje na neophodnost hlađenja mesa i pri proizvodnji tradicionalnih kobasicu u cilju dobijanja proizvoda bolje održivosti.

Ključne reči: Petrovská klobásá, oksidacija, slobodne masne kiseline, MDA vrednost

LIPID OXIDATIVE CHANGES IN THE PETROVACKA SAUSAGE (PETROVSKÁ KLOBÁSE) DURING TRADITIONAL PRODUCTION

The oxidative changes in the traditional dry-fermented sausages ("Petrovská klobásá"), from the area nearby Bački Petrovac in the Autonomous Province of Vojvodina were investigated. Two groups of sausages were made: sausage A - made from non chilled meat and sausage B - produced from chilled meat. Both groups of sausages were produced using the same recipe and subjected to drying and ripening processes in natural, uncontrolled conditions. The oxidative changes were followed determining the acid number and malonildialdehyde value (MDA value). During the whole drying and ripening process the acid number significantly ($P < 0.05$) increased in both groups of sausages. The oxidative changes in the sausages A were significantly ($P < 0.05$) higher compared to sausages B, indicating the necessity of meat chilling for the traditional sausage production in order to obtain better stability.

Key words: Petrovská klobásá, oxidation, free fatty acids, MDA value

UVOD

Fermentisane suve kobasicice su visokokvalitetni proizvodi industrije mesa i kao takve su veoma cenjene i tražene. Kontrolisana proizvodnja suvih kobasicice počela je u Evropi pre otprilike 250 godina i to najpre u Italiji, a zatim se ta proizvodnja prenела u Mađarsku. Tokom 1769.

godine počinje registrovana proizvodnja čuvene mađarske salame. U ravnicičarskim krajevima naše zemlje, pretežno u Vojvodini, proizvode se takođe od davnina, „sirove-osušene“ - trajne kobasicice užeg dijametra pod nazivom sremska kobasicica i šireg dijametra pod nazivom kulen (Vuković, 2006). Slovačka, Petrovská klobásá (Petrovačka kobasicica), koja se pravi u Bačkom Petrovcu od 18. veka, postala je „brend“ tamošnjeg stanovništva. Prvi put se službeno ovaj bačkopetrovački mesni specijalitet pominje na velikoj izložbi poljoprivrednih proizvoda 1873. godine u Beču. Od tada je ova fermentisana suva

Branislav Šojić, dipl. inž., dr Ljiljana Petrović, dr Vladimir Tomović, Snežana Savatić, dipl. inž., mr Marija Jokanović, dr Natalija Džinić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad; Tatjana Tasić, dipl. inž., Predrag Ikonić, dipl.inž., Institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

kobasica uspešno zakoračila u svet (Petrović i dr., 2007).

Fermentisane suve kobasicice su proizvodi dobijeni od različitih vrsta mesa i čvrstog masnog tkiva različitog stepena usitnjenoosti, a mogu im se dodati kuhinjska so, zamene za so, aditivi, začini, ekstrakti začina, šećeri i starter kulture, koji se posle punjenja u odgovarajuće prirodne ili veštačke omotače konzervišu postupcima fermentacije i sušenja, sa dimljenjem ili bez dimljenja. Proizvod koji nije dimljen nosi oznaku „sušen na vazduhu“ (Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa, 2004).

Na osnovu stepena sušenja i zrenja, fermentisane kobasicice mogu biti (Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa, 2004):

- Fermentisane suve kobasicice,
- Fermentisane polusuve kobasicice,
- Fermentisane kobasicice za mazanje.

Lipolitička aktivnost tokom procesa sušenja ovih kobasicice pripisuje se lipazama mišićnog tkiva i enzimima mikroorganizama (Molly i dr., 1996). Nam (2006) ukazuje na visok nivo bakterija mlečne kiseline, pre svih laktobacila, na samom početku fermentacije proizvoda od mesa. Međutim, laktobacili pokazuju slabiju hidrolitičku i lipolitičku aktivnost na trigliceride masnih kiselina srednjih i dugih lanaca u odnosu na vrste iz roda *Micrococcus*, tako da na početku fermentacije proizvodi od mesa sadrže relativno malu koncentraciju slobodnih masnih kiselina. Intenzitet lipolitičkih promena u funkciji je ne samo prisustva endogenih enzima i enzima mikroorganizama već i fizičko - hemijskih parametara kao što su pH i temperatura (Nam i dr., 2006). Lipidna oksidacija je glavni uzrok promene ukusa, mirisa, boje, teksture, nutritivne vrednosti i formiranja potencijalno toksičnih jedinjenja u mesu i proizvodima od mesa (Hansen i dr., 2004). Generalno je prihvaćeno da je oksidacija lipida inicirana velikim udelom nezasićenih fosfolipidnih frakcija u subcelularnim membranama (Morrissey i dr., 2003; Miljanović-Stevanović i dr., 2006).

Dakle, oksidativna razgradnja lipida mesa i proizvoda od mesa obuhvata oksidaciju nezasićenih masnih kiselina, naročito polinezasićenih masnih kiselina. Polinezasićene masne kiseline koje imaju 2 ili više dvostrukih veza su pre svega vezane za fosfolipide i bitne su za razvoj karakterističnog stadijuma ukusa hrane. Rezultujući slobodni radikalni lipidi ($R\cdot$) reaguju sa kiseonikom pri čemu se stvaraju peroksi-radikalni ($ROO\cdot$). U tom početnom procesu, $ROO\cdot$ reaguje sa više RH i nastaju hidroperoksidi lipida

($ROOH$) koji su osnovni primarni proizvodi oksidacije. Primarni proizvodi oksidacije estara masnih kiselina, hidroperoksidi, su bez ukusa i mirisa. Međutim, njihovim daljim razlaganjem nastaje veliki broj karbonilnih jedinjenja, kiselina i drugih proizvoda. Mnogi od sekundarnih produkata oksidacije imaju relativno malu molekulsku masu, a sva ta jedinjenja doprinose neželjenim promenama ukusa i mirisa mesa (Bastić, 1986; Petrović i dr., 2009; 2010).

U ovom radu ispitane su promene na lipidima tradicionalne „Petrovačke kobasicice“ izrađene od toplog mesa, neposredno nakon klanja, u odnosu na promene u kobasicama izrađenim od ohlađenog mesa po istoj recepturi. Promene na lipidima praćene su preko promena sadržaja masti, kiselinskog broja i vrednosti malonil-dialdehida.

MATERIJAL I METODE

U ovom radu ispitane su oksidativne promene na lipidima fermentisane suve kobasicice u tipu kulena (*Petrovská klobása*), izrađene od otkoštenog „toplog“ mišićnog i masnog tkiva svinja neposredno nakon klanja (kobasicica A) u odnosu na kobasicu izrađenu od prethodno ohlađenog mišićnog i masnog tkiva (kobasicica B). Odnos mišićnog i masnog tkiva, kao i udeo dodate soli i začina bio je isti za obe kobasicice. Nadev za ispitane kobasicice izrađen je u tradicionalnim uslovima u Bačkom Petrovcu u decembru 2008. godine. Kobasicice su punjene u prirodni omotač, a zatim podvrgnute dimljenju u trajanju od 15 dana, te procesima sušenja i zrenja u prirodnim (nekontrolisanim) uslovima do 120. dana. U tradicionalnim uslovima proces sušenja Petrovačke kobasicice odvija se tokom 90 dana, a proces zrenja završava se 120. dana. Iz gore navedenih razloga 120. dan je uzet kao krajnja tačka za ispitivanje oksidativnih promena na lipidima Petrovačke kobasicice. Sva ispitivanja obavljena su u laboratoriji Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.

Sadržaj slobodne masti određen je standardnom SRPS ISO metodom (SRPS ISO 1444:1998). Kiselinski broj, izražen kao mg KOH/g lipida, određen je standardnom metodom (SRPS ISO 660:2000). Za utvrđivanje stepena lipidne peroksidacije korišćen je TBARS test (Botsoglou i dr., 1994).

Sva određivanja su urađena iz tri uzorka u dve paralele, a rezultati su predstavljeni kao srednja vrednost. Radi pravilne interpretacije rezultata istraživanja obavljena je i statistička obrada dobijenih podataka (Hadživuković, 1991), tako

što je izračunata standardna devijacija, kao merilo apsolutne disperzije osnovnog skupa i utvrđena značajnost razlika između aritmetičkih sredina, primenom jednodimenzionalne klasifikacije analize varijanse i višestrukog testa intervala (Duncanov test), između više aritmetičkih sredina i primenom t-testa između 2 aritmetičke sredine. Za izračunavanje je korišćen programski paket STATISTIKA 8.0 (Statsoft, Inc., 2008).

REZULTATI I DISKUSIJA

Promene sadržaja slobodne masti tokom procesa sušenja i zrenja u kobasicama A i B grupe prikazane su u tabeli 1.

Sadržaj slobodne masti u nadevu kobasica A i B grupe je gotovo identičan (18,20% i 18,30%) na početku eksperimenta, a nakon završenog procesa dimljenja sadržaj slobodne masti u kobasici A (19,90%), nije statistički značajno veći u odnosu na taj sadržaj u kobasici B (19,45%) ($P>0,05$). Nakon 30 dana fermentacije i sušenja sadržaj slobodne masti u kobasici A značajno je veći u odnosu na sadržaj u kobasici B, a 60, 90 i 120. dana ispitivanja sadržaj slobodne masti u kobasici A značajno je manji u odnosu na sadržaj slobodne masti u kobasici B. Ove razlike mogu se pripisati različitoj brzini sušenja kobasica A i B grupe (različit prečnik prirodnog omotača).

Tabela 1. Promena sadržaja slobodne masti u Petrovskoj klobási tokom 120 dana sušenja i zrenja

Table 1. Changes of free fatty acid content of dry sausages (Petrovska klobásá) during 120 days of drying and fermentation

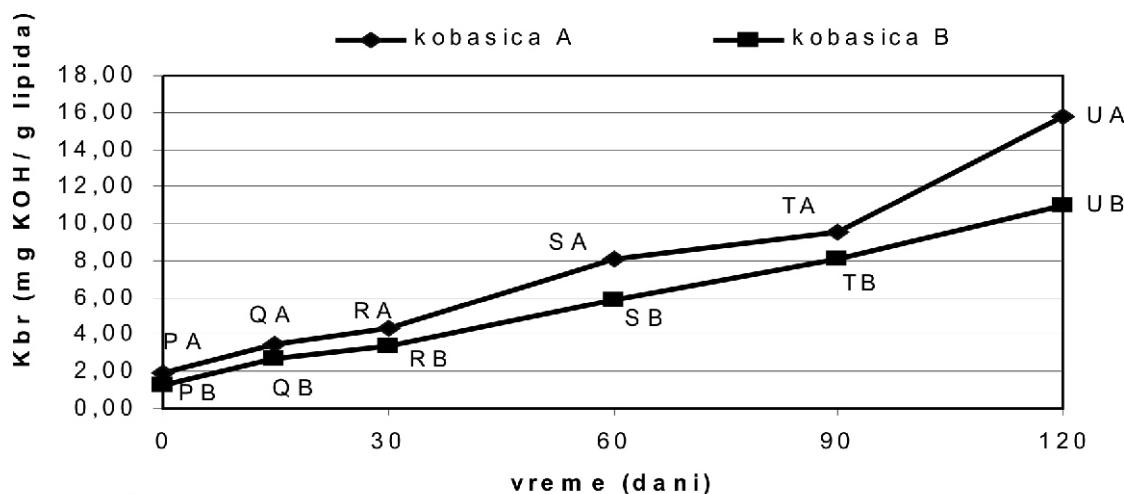
	0	15	30	60	90	120
A	18,20 \pm 0,10 ^{AP}	19,90 \pm 0,10 ^{AQ}	22,60 \pm 0,05 ^{AR}	24,70 \pm 0,05 ^{BS}	25,24 \pm 0,16 ^{BT}	28,67 \pm 0,10 ^{BUT}
B	18,30 \pm 0,15 ^{AP}	19,45 \pm 0,06 ^{AQ}	20,60 \pm 0,05 ^{BR}	25,49 \pm 0,06 ^{AS}	26,80 \pm 0,04 ^{AT}	30,80 \pm 0,04 ^{AU}

^{AB} Vrednosti u istoj koloni se značajno razlikuju sa 95 % verovatnoće ($P < 0,05$)

^{PQRSTU} Vrednosti u istom redu se značajno razlikuju sa 95 % verovatnoće ($P < 0,05$)

Tokom celog procesa fermentacije i sušenja sadržaj slobodne masti u obe kobasice se značajno povećava ($P<0,05$). No, ni 120. dana sušenja i zrenja ta vrednost nije iznad vrednosti od 35%, što je zadata maksimalna vrednost sadržaja slobodne masti u Petrovačkoj kobasici

na kraju procesa sušenja i zrenja, tj. u fazi optimalnog senzornog kvaliteta (Petrović i dr., 2007). Promene sadržaja slobodnih masnih kiselina kao i promene vrednosti kiselinskog broja, su veoma dobar indikator mogućih oksidativnih promena na lipidima (grafikon 1).



^{AB} Razlike su statistički značajne sa 95% verovatnoće ($P < 0,05$)

^{PQRSTU} Razlike su statistički značajne sa 95% verovatnoće ($P < 0,05$)

Grafikon 1. Promena vrednosti kiselinskog broja u Petrovskoj klobási tokom 120 dana sušenja i zrenja

Graph 1. Changes in Acid number of dry sausages (Petrovske klobásé) during 120 days of drying and fermentation

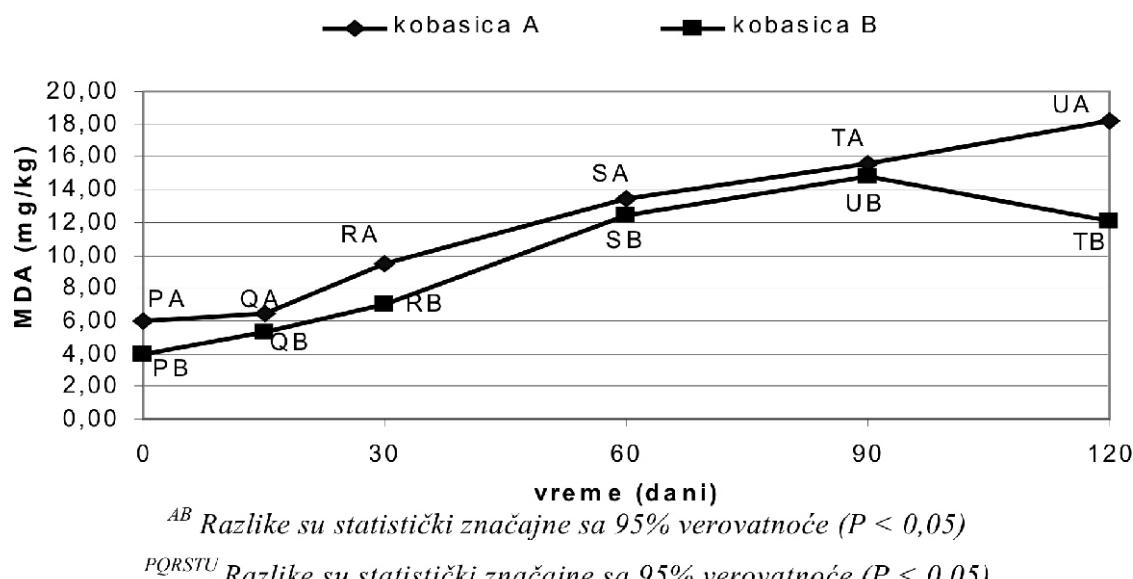
U oba ispitana uzorka tradicionalnih fermentisanih kobasicu tokom sušenja i zrenja u periodu

od 120 dana dolazi do značajnog ($P<0,05$) porasta sadržaja slobodnih masnih kiselina, izraženog

preko vrednosti kiselinskog broja (mg KOH/g lipida) što je u saglasnosti sa podacima iz literature (Lee i dr., 2010). Nadev za kobasicu A, proizveden od otkoštenog mesa bez prethodnog hlađenja, imao je značajno ($P<0,05$) veću vrednost kiselinskog broja u odnosu na nadev za kobasicu B, proizvedenu od ohlađenog mesa. Vrednost kiselinskog broja nakon završenog procesa dimljenja za kobasicu A iznosila je 3,5 mg KOH/g lipida, a za kobasicu B 2,72 mg KOH/g lipida. Tokom perioda od 30 dana sušenja i zrenja u obe kobasice, došlo je do porasta vrednosti kiselinskog broja, a one su se nalazile u intervalu od 3,33-4,33 mg KOH/g lipida. U periodu do 60. dana procesa sušenja i zrenja nastavljen je trend

porasta vrednosti kiselinskog broja. Nakon završenog procesa sušenja i zrenja vrednost kiselinskog broja za kobasicu A iznosila je 15,75 mg KOH/g lipida, a za kobasicu B 10,93 mg KOH/g lipida. U svim fazama proizvodnje, od izrade nadeva, preko dimljenja, sušenja i zrenja tokom 120 dana, vrednost kiselinskog broja u kobasici A je značajno ($P<0,05$) veća u odnosu na tu vrednost u kobasici B, a razlika se vidno povećava od završetka procesa sušenja (90. dan), tokom daljeg skladištenja, odnosno zrenja do 120. dana.

Tok oksidativnih promena praćen je na osnovu promene koncentracije malonildialdehida (grafikon 2).



Grafikon 2. Promena sadržaja MDA u Petrovskoj klobási tokom 120 dana sušenja i zrenja

Graph 2. Changes in MDA values of dry sausages (Petrovske klobáse) during 120 days of drying and fermentation

Malonildialdehid (MDA), glavni degradacioni proizvod lipidnih peroksida, je korišćen kao marker za određivanje stepena lipidne peroksidacije. Rezultati TBARS testa izraženi kao sadržaj MDA (mg/kg) su prikazani na grafikonu 2. MDA vrednost u svim uzorcima na početku eksperimenta je bila relativno visoka i kretala se u intervalu od 4,00-6,00 mg/kg. Međutim, dobijene vrednosti sadržaja malonildialdehida veoma dobro se slažu sa podacima iz literature dobijenim ispitivanjem slične španske tradicionalne kobasice tokom sušenja (Ansorena i Astiasarán, 2004; Rubio i dr., 2008). Nakon završenog procesa dimljenja MDA vrednost u kobasicama A i B se statistički značajno ($P<0,05$) promenila i iznosila je 6,42 mg/kg i 5,31 mg/kg, respektivno. Tokom perioda od 30 dana sušenja i zrenja u obe kobasice, došlo je do porasta MDA vrednosti, a

one su se nalazile u intervalu od 7,00-9,50 mg/kg. Tokom daljeg perioda sušenja i zrenja, nastavljen je trend porasta MDA vrednosti, da bi se u ispitanim kobasicama nakon 60 dana sušenja utvrđene MDA vrednosti nalazile u intervalu od 12,46-13,4 mg/kg. Nakon završenog procesa sušenja i zrenja MDA vrednost kobasice A iznosila je 18,22 mg/kg, dakle nastavljen je trend porasta, a kobasice B 12,09 mg/kg, sa trendom smanjenja te vrednosti. Dobijene vrednosti malonildialdehida u svim fazama ispitivanja veoma dobro se slažu sa podacima iz literature (Rubio i dr., 2008). Nakon završenog dimljenja u tradicionalnim uslovima oksidativne promene na lipidima ispitanih kobasica, izražene preko sadržaja malonildialdehida (mg/kg), su statistički značajno ($P<0,05$) veće u odnosu na oksidativne promene na lipidima ispitanih kobasica pre

početka procesa dimljenja. Oksidativne promene nakon 30 i 60 dana sušenja su statistički značajno ($P<0,05$) veće u odnosu na te promene tokom 15 dana dimljenja i sušenja u obe kobasice. Nakon završetka procesa sušenja (90. dan) i zrenja u kobasici A dolazi do daljih oksidativnih promena koje su visoko značajno ($P<0,05$) veće u odnosu na promene u svim etapama ispitivanja (0, 15, 30, 60 i 90. dana), dok u kobasici B nakon završetka sušenja, u fazi zrenja do 120. dana dolazi do smanjenja vrednosti MDA u odnosu na tu vrednost 90. dana procesa sušenja i zrenja. Do smanjenja stepena lipidne peroksidacije tokom sušenja i zrenja fermentisanih kobasicice dolazi usled reakcija MDA sa reaktivnim komponentama kao što su aminokiseline, šećeri i nitriti (Nassu i dr., 2003). Tokom perioda sušenja i zrenja zapaža se konstantan porast udela slobodne masti (tabela 1) u svim ispitanim kobasicama, pa je i za očekivati da oksidativne promene budu i izraženije (Bastić, 1986). Oksidativne promene na lipidima kobasicice A, izražene preko MDA vrednosti, značajno ($P<0,05$) su veće u odnosu na te promene u kobasici B. Nadev kobasicice A, izrađen od neohlađenog mesa neposredno nakon otkoštanja imao je znatno višu temperaturu ($25,4^{\circ}\text{C}$) u odnosu na kobasicu B ($12,4^{\circ}\text{C}$), u momentu izrade i početka cedenja i temperiranja, a pre dimljenja što se odrazilo na tok oksidativnih promena u ispitanim uzorcima tokom celokupnog procesa sušenja i zrenja. Poznato je da su oksidativne promene na mesu i proizvodima od mesa intenzivnije na višim temperaturama (Hoac i dr., 2006). Sa druge strane, izgleda da su u kobasici izrađenoj od ohlađenog mesa procesi zrenja, koji dovode do smanjenja sadržaja MDA (Nassu i dr., 2003) više izraženi, te su i pokazatelji lipidne peroksidacije nižih vrednosti, a što za rezultat ima bolji senzorni kvalitet kobasicice B (Petrović i dr., 2011).

ZAKLJUČAK

Više temperature iniciraju intenzivnije promene na lipidima mesa, što je i potvrđeno u ovim ispitivanjima.

Vrednosti kiselinskog broja i malonodialdehida tokom celokupnog procesa sušenja značajno ($P<0,05$) su veće u kobasici A u odnosu na kobasicu B.

Dobijeni rezultati ukazuju na potrebu proizvodnje tradicionalnih fermentisanih kobasicice u domaćinstvu od ohlađenog mesa u cilju smanjenja intenziteta oksidativnih promena na

lipidima i dobijanja proizvoda boljih senzornih svojstava i veće održivosti.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran sredstvima Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat: TR-31032).

LITERATURA

- Ansorena D., Astiasarán I., 2004. Effect of storage and packaging on fatty acids composition and oxidation in dry fermented sausages made with added olive oil and antioxidants, *Meat Science*, 67, 237–244.
- Bastić Lj., 1986. Sastav i termičko ponašanje intramuskularnih lipida M. semimembranosus svinja. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Botsoglou N.A., Fletouris D.J., Papageorgiou G.E., Vassilopoulos V.N., Mantis A.J., Trakatellis A.G., 1994. Rapid, sensitive, and specific thiobarbituric acid method for measuring lipid peroxidation in animal tissue, food, and feedstuff samples, *Journal of Agriculture & Food Chemistry*, 42, 9, 1931–1937.
- Hadživuković S., 1991. Statistički metodi. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Hansen E., Lauridsen L., Skibsted L.H., Moawad R.K., Andersen M.L., 2004. Oxidative stability of frozen pork patties: Effect of fluctuating temperature on lipid oxidation, *Meat Science*, 68, 2, 185–191.
- Hoac T., Daun C., Trafikowska U., Zackrisson J., Ćkesson B., 2006. Influence of heat treatment on lipid oxidation and glutathione peroxidase activity in chicken and duck meat, *Meat Science*, 7, 1–2, 88–93.
- Lee M.A., Choi J.H., Choi Y.S., Doo-Jeong Han D.J., Hack-Youn Kim H.Y., Shim S.Y., Hae-Kyung Chung H. K., Kim C. J., 2010. The antioxidative properties of mustard leaf (*Brassica juncea*) kimchi extracts on refrigerated raw ground pork meat against lipid oxidation, *Meat Science*, 84, 3, 498–504.
- Milanović-Stevanović M., Vukovi I., Kočovski T. M., 2006. Uticaj začinskog bilja na promene masti tokom zrenja i skladištenja fermentisanih kobasicice, *Tehnologija mesa*, 47, 1-2, 38–44.
- Molly K., Demeyer D., Civera T., Verplaetse A., 1996. Lipolysis in a Belgian sausage: relative importance of endogenous and bacterial enzymes, *Meat Science*, 43, 3–4, 235–244.

10. Morrissey, P. A., Kerry, J. P., & Galvin, K., 2003. Lipid oxidation in muscle foods. In K. R. Cadwallader & H. Weenen (Eds.), *Freshness and shelf life of foods*. ACS Symposium series, 836, 188–200.
11. Nam K. C., Du M., Jo C., Ahn D.U., 2001. Cholesterol oxidation products in irradiated raw meat with different packaging and storage time. Department of Animal Science, Iowa State University, Ames, IA 50011–3150, USA.
12. Nassu, R.T., Guaraldo-Gonçalves, L.A., Aza, F.J., 2003. Oxidative stability of fermented goat meat sausage with different levels of natural antioxidant, *Meat Science* 63, (2003), 43–49.
13. Petrović Lj., Džinić N., Tomović V., Ikonić P., Tasić T., 2007. Tehnološki elaborat o načinu proizvodnje i specifičnim karakteristikama proizvoda Petrovská klobása (Petrovačka kobasica), Novi Sad.
14. Petrović Lj., Šojić B., Mandić A., Tasić T., Džinić N., Tomović V., Ivanović S., Savatić S., 2009. Oksidativne promene na lipidima smrznutog svinjskog mesa tokom skladištenja, *Uljarstvo*, Vol. 40, 1–2, 43–48.
15. Petrović Lj., Ivanović S., Šojić B., Mandić A., Tasić T., Džinić N., Tomović V., 2010. Uticaj vremena skladištenja na tok lipidne oksidacije u smrznutom svinjskom mesu, *Tehnologija mesa*, 1, 18–26.
16. Petrović Lj. i dr., 2011. Završni izveštaj o realizaciji istraživačkog projekta : TR – 20037, „Razvoj tehnologije sušenja i fermentacije Petrovačke kobasice (Petrovská klobása – oznaka geografskog porekla)“, finansiran sredstvima Ministarstva Nauke i Tehnološkog razvoja Republike Srbije, u periodu od 2008 – 2011. godine.
17. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa, 2004. Službeni list SCG, broj 33.
18. Rubio B., Martínez B., García-Cachán M.D., Rovira J., Jaime. I., 2008. Effect of the packaging method and the storage time on lipid oxidation and colour stability of dry fermented sausage salchichón manufactured with raw material with a high level of mono and polyunsaturated fatty acids, *Meat Science*, 80, 4 , 1182–1187.
19. SRPS ISO 1444:1998. Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja slobodne masti.
20. SRPS ISO 660:2000. Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla – Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.
21. StatSoft, Inc., 2008. STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. Available at : <http://www.Statsoft.com/>
22. Vuković I., 2006. Osnove tehnologije mesa, Treće izdanje, Veterinarska komora Srbije, Beograd.

UTICAJ TERMIČKE OBRADE NA OKSIDATIVNU STABILNOST DEVIČANSKOG ULJA SEMENA TIKVE GOLICE

Vesna Vujasinović, Etelka Dimić, Ranko Romanić, Aleksandar Takači, Zoran Nikolovski, Vladimir Šarac

U ovom radu je ispitana uticaj termičke obrade semena tikve golice domaće sorte Olinka na oksidativnu stabilnost ulja dobijenog presovanjem na hidrauličnoj presi. Proces termičke obrade pojedinih šarži mlevenog semena je obavljen pri temperaturi od 90 do 130 °C u trajanju od 40 i 50 min. neposredno pre presovanja. Dobijeni rezultati su potvrdili da termička obrada pozitivno utiče na oksidativnu stabilnost ulja. Utvrđena je linearna zavisnost indukcionog perioda u funkciji temperature pečenja sa visokim koeficijentom korelacije. Istovremeno, termička obrada semena omogućava veći prelaz fosfolipida i fenolnih jedinjenja, koji znatno doprinose boljoj održivosti i većoj nutritivnoj vrednosti ulja.

Ključne reči: oksidativna stabilnost, indukcioni period, fosfolipidi, fenoli, tikvino ulje

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON OXIDATIVE STABILITY OF VIRGIN NAKED PUMPKIN SEED OIL

The topic of this study is the influence of thermal treatment of the naked Olinka pumpkin seeds on oxidative stability of the oil processed by hydraulic press. The thermal processing-roasting of particular quantities of ground seed before pressing was done at the temperature of 90 to 130 °C during 40 and 50 minutes. The results proved that the roasting of seeds has a positive influence on oxidative stability of oil. What was also determined is the linear correlation between induction period and roasting temperature with a strong coefficient of correlation. At the same time, the roasting of the seed ensures a higher transition of phospholipids and phenolic compounds that are proved to contribute to better stability and a higher nutritive value of the oil.

Key words: oxidative stability, induction period, phospholipids, phenolic compounds, pumpkin seed oil

UVOD

Zbog izuzetno dobrih nutritivnih svojstava i prisustva biološki aktivnih komponenata seme uljane tikve (*Cucurbita pepo L.*) tipa golica (bez ljske) se sve više koristi za izdvajanje ulja presovanjem, korišćenjem kako hidraulične, tako i pužne prese. Neke oblasti Evrope, kao što su Austrija, Slovenija i Hrvatska proizvode tikvino ulje decenijama. Nadaleko poznato Štajersko devičansko tikvino ulje zaštićenog geografskog porekla je veoma omiljeno i traženo gurmansko ulje (Fruhwirth and Hermetter, 2007). U našoj zemlji, posebno na području Vojvodine, je od pre desetak godina počela intenzivnija proizvodnja

hladno presovanog ulja semena tikve golice, međutim u novije vreme se polako osvaja i tehnologija proizvodnje devičanskog ulja.

Proces proizvodnje devičanskog tikvinog ulja se bazira, pre svega, na termičkoj obradi mlevenog semena neposredno pre presovanja. Prema tradicionalnoj austrijskoj tehnologiji proizvodnje, sušenom samlevenom zrnu tikve se dodaje sveža voda i kuhinjska so da bi se formirala meka pulpa/testo. Testo se peče oko 60 minuta pri temperaturi 100-130°C, što prouzrokuje koagulaciju proteina i pospešuje bolje odvajanje lipidne frakcije presovanjem. Osim toga, proces pečenja stvara tipičnu aromu kod finalnog proizvoda. Sledi proces presovanja pod izotermiskim uslovima i pritiskom koji se kreće između 300 i 600 bara na hidrauličnoj presi, nakon čega se dobije finalno ulje, tamno crveno-smeđe boje sa zelenim nijansama (Fruhwirth

Vesna Vujasinović, Fabrika ulja i biljnih masti Vital, Vrbas; Etelka Dimić, Ranko Romanić, Aleksandar Takači, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad; Zoran Nikolovski, Vladimir Šarac, Fabrika za preradu uljarica a.d. VictoriaOil, Šid

and Hermetter, 2007; Sigmund and Murkovic, 2004).

Prema literaturnim podacima potrebno je da se testo za kratko vreme zagreje na temperaturu oko 100 do 120 °C. Vreme pečenja obično traje oko 60 min. pri 100 °C (Fruhwirt and Hermetter, 2008), odnosno, oko 30 min. pri višim temperaturama (Murkovic et al., 2004). Prema Lankmayr i sar. (2004) osušeno samleveno seme se meša sa vodom i treba da se zagreje bar do 90 °C.

O uticaju tehnologije prerade na sadržaj pojedinih komponenata u tikvinom ulju ima relativno malo podataka. Štrucelj (1981) je našla da tikvino ulje dobijeno pri pogonskim uslovima iz pečenog materijala presovanjem na hidrauličnoj presi ima bolju održivost od ulja dobijenog na pužnoj presi bez prethodnog pečenja. Prema pretpostavci ovog autora neke komponente ulja, koje poboljšavaju njegovu održivost, se *de novo* formiraju prilikom pečenja ili su već prisutne u jezgru, ali efikasnije prelaze u ulje ako se jezgro prethodno termički obradi. Do sličnih rezultata došli su i Dimić i sar. (2009a; 2009b). Karlović i sar. (2001) su najviši sadržaj ukupnih tokoferola našli u ulju semena tikve dobijenom pri hidrotermičkoj obradi materijala na 120 °C i sadržajem vlage od oko 16%. Vreme pečenja je iznosilo 30 min.

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj procesa termičke obrade (temperatura i vreme) mlevenog materijala pre presovanja na oksidativnu stabilnost ulja semena tikve golice. Oksidativna stabilnost je analizirana u komparaciji sa sadržajem ukupnih fosfolipida i fenolnih jedinjenja, prirodnih sastojaka ulja koja ispoljavaju antioksidativnu aktivnost.

MATERIJAL I METODE

Uzorci ulja koji su analizirani proizvedeni su redovnim procesom proizvodnje u pogonu jedne mini uljare od semena uljane tikve golice *Cucurbita pepo* L. domaće sorte Olinka. Uzorci su uzeti pri presovanju pojedinih šarži koje se pripremaju na sledeći način:

- osušeno samleveno seme u količini od 55 kg se dozira u prihvativi sud gde se zatim dodaje 1kg kuhinjske soli i 6 litara tople (70 °C) vode. Nakon homogenizacije uz intenzivno mešanje masa se slobodnim padom usmerava u uredaj za termičku obradu – „pržilicu“ gde se meša određeno vreme na određenoj temperaturi (ovi parametri su definisani planom eksperimenata, tabela 1.). Po završetku termičke obrade vreo materijal se odmah presuje na hidrauličnoj presi pri pritisku od 300 bara (185 tona). Vreme ceđenja jednog

punjena cilindra prese (oko 22 kg materijala) je 15 min.

Pojedinačni uzorci u količini od po 1000 ml su uzeti neposredno na mestu izlaza ulja sa prese. Temperatura izlaznog ulja se kretala od 65 do 85 °C. Ulja su brzo ohlađena do sobne temperature, a zatim su čuvana u hladnjaku pri temperaturi od oko 6 °C.

Tabela 1. Uslovi termičke obrade mlevenog jezgra semena tikve pre presovanja

Table 1. Conditions of thermal treatment of ground pumpkin seed before pressing

Oznaka Sample	Temperatura Temperature (°C)	Vreme Time (min)
1	90	50
2	100	40
3	110	50
4	120	40
5	130	50

Za sagledavanje oksidativne stabilnosti ulja određen je indukcion period pri temperaturi od 120 °C aparatom Metrohm Rancimat 743 (ISO 6886:1996); sadržaj ukupnih fosfolipida određen je na bazi fosfora metodom AOCS Ca 12-55: 1986, dok je sadžaj ukupnih fenolnih jedinjenja određen metodologijom po Haiyan i sar. (2007) u odnosu na galnu kiselinu.

REZULTATI I DISKUSIJA

Indukcion period ukazuje na otpornost ulja prema oksidaciji i što je njegova vrednost veća oksidativna stabilnost, odnosno, održivost ulja je bolja. Indukcion period ispitanih uzoraka ulja (tabela 2), pripremljenih pri različitim uslovima termičke obrade materijala pre presovanja, je različit i kreće se u intervalu od 6.49 ± 0.06 do 12.86 ± 0.03 sati. Najmanja vrednost od 6.49 ± 0.06 sati dobijena je kod uzorka oznake 1, gde je temperatura pečenja bila najniža (90 °C), a najduži indukcion period izmeren je kod uzorka oznake 5, gde je termička obrada materijala vršena pri temperaturi od 130 °C. Dobijeni rezultati jasno ukazuju da sa povećanjem temperaturе pečenja raste oksidativna stabilnost presovanog ulja. Dužina termičke obrade u ovim eksperimentima nije imala uticaj na indukcion period. Naime, kod uzorka oznake 1, 3 i 5 vreme pečenja je bilo identično (50 min.), a indukcion periodi različiti. Situacija je slična i kod uzorka 2 i 4, gde je vreme pečenja iznosilo 40 min. Literaturni podaci indukcionog perioda tikvinog ulja su, takođe, različiti. Po rezultatima Parry i sar.

(2006) indukcioni period tikvinog ulja pri 80 °C iznosio je 61.7 sati, a po Murkovic i Pfannhauser

(2000) srednja vrednost indukcionog perioda pri 120 °C iznosila je 6.83 sata.

Tabela 2. Indukcioni period, ukupni fosfolipidi i fenolna jedinjenja u ulju semena tikve

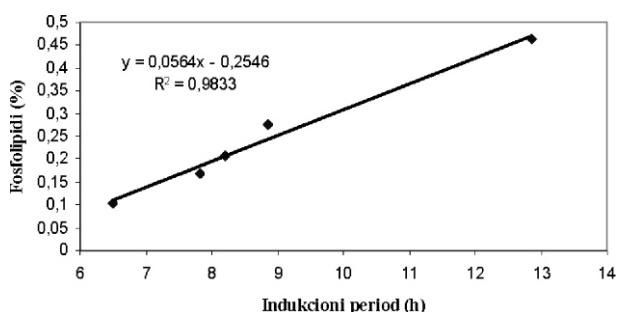
Table 2. Induction period, content of phospholipids and phenolic compounds of pumpkin seed oil

Oznaka uzorka Sample	Indukcioni period Induction period (h)	Ukupni fosfolipidi Phospholipids (%)	Fenolna jedinjenja Phenolic compounds (mg/kg)
1	6.49±0.06 ^a	0.105±0.001 ^a	13.16±3.02 ^a
2	7.81±0.05 ^b	0.170±0.003 ^b	17.61±0.23 ^b
3	8.20±0.02 ^c	0.209±0.01 ^c	18.53±0.73 ^b
4	8.86±0.05 ^d	0.275±0.02 ^d	18.41±0.87 ^b
5	12.86±0.03 ^e	0.463±0.02 ^e	19.60±1.22 ^b

Za statističku obradu rezultata primenjen je Tuckey test ($p<0.05$)

Budući da fosfolipidi imaju veliki fiziološki značaj (Erickson, 2008; Postle, 2009), ulja koja ih u svom sastavu imaju mogu se okarakterisati kao ulja visoke nutritivne vrednosti. Ukupni fosfolipidi u ispitanim uzrocima devičanskih ulja (tabela 2.) su nađeni u količini od 0.105 ± 0.001 do 0.463 ± 0.02 %. Povećanje temperature pečenja materijala pre presovanja je doprinelo i povećanju sadržaja ukupnih fosfolipida u izdvojenom ulju. Ukupno povećanje sadržaja fosfolipida u odnosu na temperature pečenja u rasponu od 90 do 130 °C iznosi čak 441%. Matematičkom obradom rezultata uočeno je postojanje statistički značajnih razlika sadržaja ukupnih fosfolipida između uzoraka.

Osim povećanja nutritivne vrednosti, fosfolipidi mogu delovati i kao sinergisti, te pozitivno utiću na održivost ulja. Između sadržaja ukupnih fosfolipida i indukcionog perioda ustanovljena je direktna zavisnost (slika 1.) koja se može opisati jednačinom $y = 0.0564x - 0.2546$ sa visokim koeficijentom korelacije od 0.9833 (y – indukcioni period, x – saržaj fosfolipida)



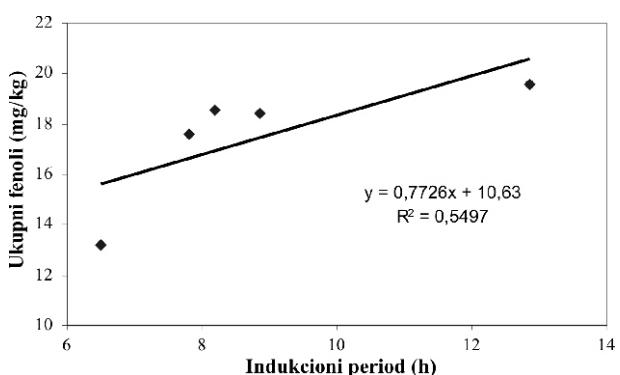
Slika 1. Zavisnost indukcionog perioda i sadržaja ukupnih fosfolipida tikvinog ulja

Figure 1. Correlation of induction period and total phospholipid content in pumpkin oil

Fenolna jedinjenja sa potencijalnim antikancerogenim i kardioprotektivnim indikacijama su

karakteristična za pojedine vrste ulja, posebno za devičansko maslinovo ulje (Fruhwirt et al., 2003). Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja (izražen kao ekvivalent galne kiseline) u uzorcima tikvinog ulja u okviru ovih istraživanja se kreće od 13.16 ± 3.02 mg/kg (uzorak 1) do 19.60 ± 1.22 mg/kg (uzorak 5). Termička obrada mlevenog semena takođe utiče i na veći prelaz fenolnih jedinjenja iz semena u ulje, iako u znatno manjoj meri u odnosu na fosfolipide. Najmanji sadržaj fenola u ulju je nađen pri najnižoj temperaturi pečenja, 90 °C, a najveći pri temperaturi od 130 °C. Ukupno povećanje sadržaja fenolnih jedinjenja, u odnosu na povećanje temperature pečenja, iznosi 48.9%. Matematičkom obradom rezultata sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja utvrđena je statistički značajna razlika između uzorka oznake 1 u odnosu na sve ostale uzorke.

Između vrednosti indukcionog perioda i sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja nije nađena izražena zavisnost, koeficijent korelacije iznosi 0.5497 (slika 2.).



Slika 2. Zavisnost indukcionog perioda i sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja

Figure 2. Correlation of induction period and content of total phenolic compounds in pumpkin oil

Literurni podaci o sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja se odnose, uglavnom, na ulje dobijeno od pečenog semena i kreću se od 9.6 (Parry et al., 2006) i 15.9 (Haiyan et al., 2007) do 24.6 mg/kg (Siger et al., 2008). Ukupne fenole u nešto većim količinama u rasponu od 24.71 do 50.93 mg/kg, kao ekvivalenti galne kiseline, našli su Andjelković i sar. (2010). Individualni fenoli su bili tirozol, vanilinska kiselina, vanilin, luteolin i sinapinska kiselina.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da povećanje temperature termičke obrade mlevenog semena neposredno pre presovanja u rasponu od 90 do 130 °C značajno utiče na povećanje indupcionog perioda ulja. Takođe, pri istim uslovima dolazi i do prelaska većih količina fosfolipida, koji u znatnoj meri doprinose poboljšanju oksidativne stabilnosti ulja. Termičkom obradom mlevenog semena dolazi i do obogaćenja ulja fenolnim jedinjenjima, što u velikoj meri utiče na povećanje njegove nutritivne vrednosti.

LITERATURA

1. Andjelković, M., Van Camp J., Trawka A., Verhé R. (2010). Phenolic compounds and some quality parameters of pumpkin seed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112: 208-217.
2. Dimitić, E., Vujsinović V., Romanić R., Parenta G. (2009a). Promena kvaliteta i biološki aktivnih komponenata ulja semena tikve golice pri povišenoj temperaturi, Uljarstvo, 40 (1-2): 10-15.
3. Dimitić, E., Vujsinović V., Romanić R., Parenta G. (2009b). Održivost hladno presovanog i devičanskog ulja semena tikve golice, 50. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 167-172, Herceg Novi.
4. Erickson, M. (2008). Chemistry and function of phospholipids. In Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology, Ed. Akoh C.C., and Min D.B. Third edition, Boca Raton, Fl., pp. 39-61.
5. Fruhwirt G.O., Wenzl T., El-Toukhy R., Wagner F.S., Hermetter A. (2003). Fluorescence screening of antioxidant capacity in pumpkin seed oils and other natural oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 105: 266-274.
6. Fruhwirth, G.O., Hermetter A. (2007). Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: Components and biological activities. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109: 1128-1140.
7. Fruhwirt, G.O., Hermetter, A. (2008). Production technology and characteristics of Styrian pumpkin seed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110: 637-644.
8. Haiyan, Z., Bedgood Jr. D.R., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. Food Chem. 100: 1544-1551.
9. Karlović, Đ., Berenji J., Vitez F., Kovač A., Perčić I. (2001). Optimizacija hidrotermičke obrade (prženja) zrna uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.) pre presovanja ulja. 42. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 183-187, Herceg Novi.
10. Lankmayr, E., Mocak J., Serdt K., Balla B., Wenzl T., Bandoniene D., Gfrerer M., Wagner S. (2004). Chemometrical classification of pumpkin seed oils using UV-Vis, NIR and FTIR spectra. J. Biochem. Biophys. Methods. 61: 95-106.
11. Murkovic M., Pfannhauser W. (2000). Stability of pumpkin seed oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 102: 607-611 (2000).
12. Murkovic, M., Piironen V., Lampi A.M., Kraushofer T., Sontag G. (2004). Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 1: non-volatile compounds). Food Chem. 84: 359-365.
13. Parry J., Hao Z., Luther M., Su L., Zhou K., Yu L. (2006). Characterization of cold-pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin and milk thistle seed oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 83 (10): 847-854.
14. Parry, J., Hao Z., Luther M., Su L., Zhou K., Yu L. (2006). Characterization of cold-pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin, and milk thistle seed oils. J Am. Oil Chem Soc. 83: 847-854.
15. Postle, A. D. (2009). Phospholipid lipidomics in health and disease. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 111: 2-13.
16. Siegmund, B., Murkovic M. (2004). Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: volatile compounds). Food Chem. 84: 367-374.
17. Siger A., Nogala-Kalucka M., Lampart-Szcza-pa E. (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. Journal of Food Lipids. 15: 137-149.
18. Štrucelj, D. (1981). Prilog poznavanju lipidnih i proteinskih sastojaka bundevinih koštica i promjena nastalih pri preradi, Doktorska disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

30 godina postojanja i rada Poslovne zajednice „INDUSTRIJSKO BILJE“ 1980-2010.

Poslovna zajednica „Industrijsko bilje“ Novi Sad ove godine obeležava 30 godina svog rada i postojanja. Nastala je objedinjavanjem samoupravnih interesnih zajednica za ulje, šećer, duvan, hmelj i sirak. Objedinjene u jedno poslovno udruženje počela je sa radom 1980. godine. Transformacija poslovne zajednice Industrijsko bilje tokom vremena pratila je i usaglašavala se sa postojećim pozitivnim propisima u zemlji. Najveće promene Poslovna zajednica je izvršila posle 2000. godine, sa ciljem da u novim uslovima prelaska u kapitalističko društveno uređenje i liberalnog tržišta još više pomogne svojim članicama da prebrode probleme tranzicije.

Aktivnost u radu i nesebično zalaganje za poboljšanje položaja agroindustrije, posebno u delu koji se odnosi na industrijsko bilje, izdigao je Poslovnu zajednicu na nivo koji može da deluje u Regionu, odnosno da objedinjava sve subjekte iz Regiona u oblasti proizvodnje, prerade i prometa industrijskog bilja.

Poslovna udruženja su tekovina približavanja naše zemlje tržišnom konceptu privređivanja. Krajem šezdesetih i početkom sedamdesetih godina prošlog veka pravnu snagu stvaranja poslovnih zajednica (udruženja) daje Zakon o udruženom radu. Na osnovu ZUR-a u oblasti

poljoprivrede nastalo je nekoliko udruženja koje su u to vreme nosili naziv, koji je odgovarao tadašnjem državnom uređenju, samoupravne interesne zajednice. Nekoliko samoupravnih interesnih zajednica se udružuju u jedno poslovno udruženje početkom osamdesetih godina dvadesetog veka po ugledu na udruženja u evropskim zemljama i tako nastaje Poslovna zajednica „Industrijsko bilje“.

Poslovna zajednica „Industrijsko bilje“ osim tekućih poslova koji se odnose na prikupljanje, obradu i analizu podataka korisnih ne samo za članice Poslovne zajednice već i za širi auditorijum među kojima su druge asocijacije privredne komore, državni organi i drugi, radi i objavljuje stručne publikacije i učestvuje u organizovanju stručnih savetovanja. U saradnji sa fabrikama ulja, Institutom za ratarstvo i povtarstvo iz Novog Sada, Tehnološkim fakultetom iz Novog Sada, ove godine organizuje 51. po redu Savetovanje „Proizvodnja i prerada uljarica,“ i izdaje Zbornik radova. Savetovanje zbog sve većeg učešća stranih kompanija, poprima međunarodni značaj.



PROIZVODNJA ULJARICA U SRBIJI U 2009. GODINI

Olga Čurović, Nebojša Vuković

Značaj proizvodnje uljnih biljnih kultura je veliki za industriju ulja Srbije. Najveći deo njene proizvodnje u poljoprivredi finasiraju fabrike-preradivači koje i otkupljuju sirovinu za sopstvenu preradu. Proizvodnja soje, uljane repice i posebno suncokreta iz godine u godinu varira. Najveća proizvodnja ostvarena je u 2008. godini od preko 900.000 tona svih uljnih sirovina, od čega samo suncokreta preko 540.000 tona, što je bilo dovoljno za dvogodišnju potrošnju ulja na domaćem tržištu. Otkup suncokreta po fabrikama varira u zavisnosti od ukupne proizvodnje, a u pojedinim fabrikama je otkup u poslednjoj godini neznatan, što je posledica lošeg finansijskog stanja.

Ključne reči: proizvodnja uljarica, otkup, suncokret

Proizvodnja uljarica ima veliki značaj za rad industrije ulja Srbije. Izgrađeni kapaciteti mogu da prerade preko 900.000 tona uljarica u toku godinu dana. Da bi se obezbedila sirovina iz domaće proizvodnje bilo bi potrebno zasejati suncokret na oko 440.000 hektara uz prosečan desetogodišnji prinos od 2,1 tonu po hektaru, pod uslovom da se samo ona prerađuje. Ovo je ipak samo hipotetički primer, jer na površinu pod kojom se seje suncokret, kao i za sve ostale biljne vrste, pored drugih faktora utiče i plodored, odnosno plodosmena u setvi. S obzirom da na našim prostorima pored suncokreta jednako rađa soja i uljana repica, kao tri najzastupljenije uljne

vrste u svetu, može se očekivati pogodan miks u površinama od ova tri poljoprivredna useva da daju potrebnu sirovinu za industriju ulja Srbije. Upravo se to ostvarilo u 2008. godini da je domaća proizvodnja uljarica zadovoljila potrebe za potpuno korišćenje preradnih kapaciteta fabrika ulja. Najveći doprinos dala je proizvodnja suncokreta koja je imala rekordnu proizvodnju (otkup) od 542.620 tona sa površine od 197.500 hektara, što je iznosilo 97% više od otkupa iz 2007. godine. Površine pod sojom u 2008. godini su iznosile 150.000 hektara, i proizvelo se 315.151 tona semena.

Proizvodnja uljarica 2007-2009. godina u tonama

PROIZVOD	2007.	2008.	2009.
Suncokret	275.514	542.620	369.900
Soja	321.316	315.151	296.137
Uljana repica	42.000	45.220	41.812
UKUPNO	638.830	902.991	707.849

Izvor: Doo Ind. bilje, Novi Sad

Prethodna 2009. godina je bila manja, ali iznad proseka u proizvodnji uljnih biljnih kultura u našoj zemlji. Proizvedeno je ukupno 707.849 tona uljarica, što je za 22% manje od prethodne godine. Najveće smanjenje je bilo u proizvodnji suncokreta, za 32%, što će biti većim delom obrazloženo u ovom radu.

Period prethodnih deset godina je značajan za proizvodnju uljarica. Dolazi do stabilizacije u

proizvodnji soje na oko 140.000 hektara u proseku, što je pre samo desetak godina bilo nezamislivo, zatim suncokret se u proseku seje na oko 180.000 hektara, uprkos tome što mu zbog ograničenih površina konkuriše soja i uljana repica. Što se tiče uljane repice, njena proizvodnja još uvek nije ostvarila zadovoljavajući nivo. Prema strategiji grupacije industrije ulja za zadovoljenje potreba iz domaće proizvodnje trebalo bi da se 2010. godine ostvari setva na oko 60.000 hektara, a ona je ostvarena na svega 15.260 hektara.

Olga Čurović, DOO „Industrijsko bilje“ Novi Sad; Nebojša Vuković, „Sojaprotein“ AD Bečeј

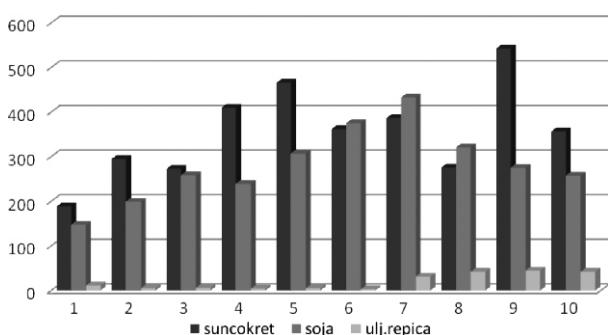
Otkup uljarica od 2000-2009. godine u 000 tona

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
suncokret	189	295	273	410	466	362	387	276	543	357
soja	147	199	258	239	307	375	433	321	275	257
ulj. repica	11	5	6	4	5	3	31	42	45	42

Izvor: Doo Ind. bilje, Novi Sad

Otkup uljarica od strane fabrika ulja je nešto niži od proizvodnje, jer se jedan deo proizvodnje koristi u sopstvenoj preradi ili kod drugih prerađivača, naročito soja za fabrike stočne hrane.

Otkup uljarica 2000-2009



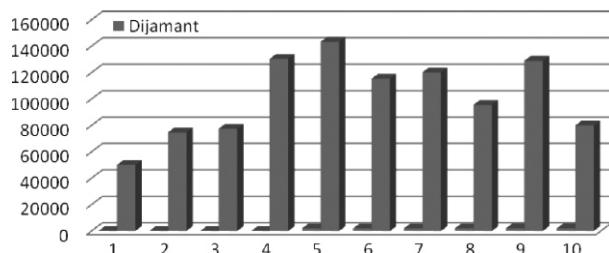
Šta se dešava sa proizvodnjom, odnosno otkupom sirovine po fabrikama koje ih prerađuju? Od ukupno ostvarene proizvodnje zavise otkupljene količine sirovine, ali i setva zavisi od situacije na domaćem i svetskom tržištu i u skladu sa tim vođenje poslovne politike svake fabrike pri otkupu uljarica. Prema podacima Poslovne zajednice u pojedinim godinama neke fabrike su imale izuzetno slabe rezultate u proizvodnji, odnosno otkupu sirovine za svoje potrebe, što je slabilo njihovu poziciju na tržištu i konkurenčku borbu za ugovaranje setvenih površina, a time se dovodilo do lošije pozicije na tržištu pri plasmanu finalnih proizvoda.

Prema iznetim podacima, tri su godine značajne po nadprosečnom obimu u proizvodnji odnosno otkupu suncokreta za industriju ulja Srbije. U 2003. i 2004. godini je otkup premašio 400.000 tona, a 2008. godine je premašio 540.000 tona, što je više od zbirne proizvodnje iz 2000. i 2001. godine. Kada se analizira otkup po fabrikama situacija je različita, od fabrika koje imaju stabilan otkup u zavisnosti od ukupno ostvarene proizvodnje u određenoj godini, do onih fabrika koje imaju oscilacije u vođenju poslovne politike prema otkupu, odnosno u samom startu ugovaranja setve suncokreta i soje. Prisutne su fabrike koje imaju konstantan uspon

u otkupu ("Banat") i one koje su u poslednjim godinama u zastoju i određenoj finansijskoj krizi ("Plima M", "Dunavka").

Fabrika ulja Dijamant je najviše do sada ulagala u proizvodnju suncokreta, pa prema tome imala je dobre rezultate u otkupu, adekvatno ostvarenoj ukupnoj proizvodnji.

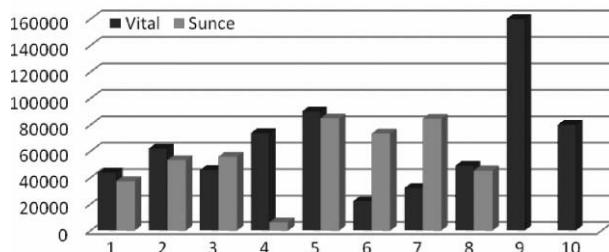
Otkup suncokreta u Dijamantu od 2000-2009

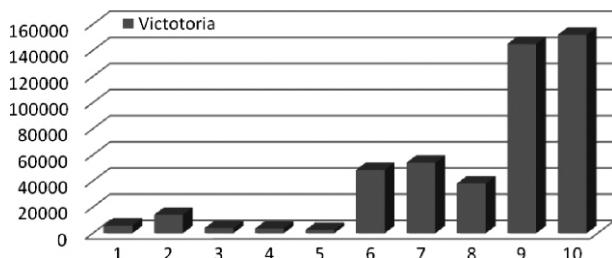
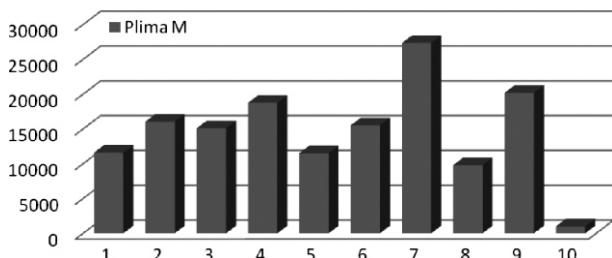
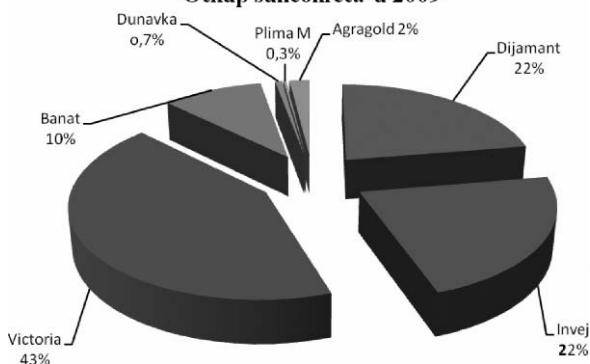


Fabrika ulja "Vital" je bila jedna od vodećih fabrika u proizvodnji i otkupu suncokreta, međutim kasnije dolazi u finansijske probleme i gubi poziciju vodeće fabrike ulja u Srbiji, koju preuzima „Dijamant“ sve do danas, kada se pojavom nove fabrike „Victoriaoil“ u Šidu vodi oštra konkurenčka borba za primat. Pored „Vital“-a i uljara „Sunce“ je u vlasništvu kompanije „Invej“ tako da se poslednje dve godine pojavljuju pod ovim jednim nazivom.

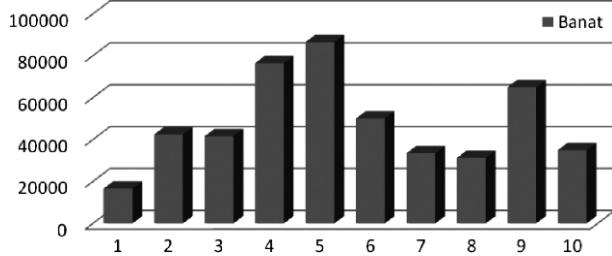
Fabrika ulja u Šidu je rekonstruisana i ugrađena je nova oprema tako da se povećao kapacitet prerade i sa linijom za proizvodnju bio-dizela srpskata se u vodeće fabrike za preradu uljarica na Balkanu. Vlasništvo je kompanije „Victoria-group“ i posluje pod nazivom „Victoriaoil“. Poslednje dve godine naglo raste otkup suncokreta, a u 2009. godini je njeno učešće u ukupnom otkupu čak 43%.

Otkup suncokreta u Inveju od 2000-2009

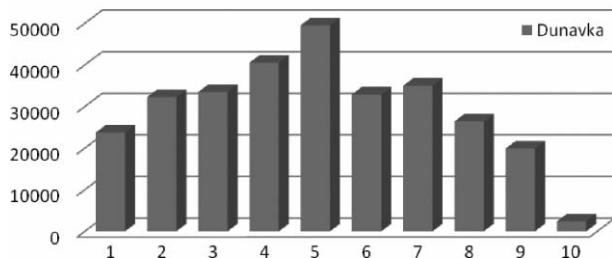


Otkup suncokreta u Viktoriji od 2000-2009**Otkup suncokreta u Plima M od 2000-2009****Otkup suncokreta u 2009**

U fabrici ulja "Banat", proizvodnja i otkup suncokreta varira po godinama u zavisnosti od ukupno ostvarene proizvodnje u Srbiji, može se videti da je ovo fabrika koja još uvek „drži korak“ sa prethodne tri kompanije u uljarstvu Srbije.

Otkup suncokreta u Banatu od 2000-2009

Fabrika ulja "Dunavka" je jedina koja samo proizvodi sirovo ulje i njena proizvodnja i otkup kao i kod „Plima M“ u poslednjoj godini je na najnižem nivou, ispod 1% od ukupne proizvodnje.

Otkup suncokreta u Dunavci od 2000-2009

Proizvodnja soje stabilizovala se na preko 100.000 hektara. Prvi put je soja bila zasejana na 94.073 hektara 1998. godine da bi naredne 1999. godine bila setva soje na 123.164 hektara. Isplatio se ogromno ulaganje, pre svega "Sojaproteina", pa i ostalih fabrika-prerađivača u setvu soje koja je u pojedinim godinama dostizala površine koje se seju pod suncokretom. U 2009. godini otkupljeno je 256.137 tona soje što je manje od prethodne godine a i od desetogodišnjeg proseka za oko 10%. I proizvodnja uljane repice još uvek je nedovoljna da pokrije domaće potrebe, što je veoma važno za fabriku biodizela iz Šida. Očekuje se da će u narednih nekoliko godina proizvodnja uljane repice biti ostvarena na oko 60.000 hektara, uz uslov da za to budu ostvarene ekonomске pretpostavke po pitanju otkupnih cena koje će u odnosu na troškove garantovati profit proizvođačima.

Ne treba posebno naglašavati da i manja proizvodnja suncokreta ili soje zadovoljava domaće potrebe u potrošnji finalnih proizvoda, ali ne i potrebe u kapacitetima koji postoje. Zato je važno da se proizvodnja prilagođava potrebama u preradi, a višak usmeri u izvoz, jer se na taj način pomaže poljoprivrednoj proizvodnji i pozitivnom spoljnotrgovinskom bilansu Srbije.

ZAKLJUČAK

1. Proizvodnja suncokreta, soje i uljane repice je značajna za korišćenje preradnih kapaciteta koji postoje u uljarskoj industriji Srbije.
2. Proizvodnja za potpuno korišćenje kapaciteta iz domaće sirovine bila je samo 2008. godine, što je bilo dovoljno za dvogodišnju potrošnju ulja u Srbiji.
3. Prema podacima otkupa, dolazi do polarizacije fabrika, na uspešne i one koje to nisu, pa se sa ovog aspekta signali daju za neizvesnu budućnost pojedinih proizvođača ulja.

LITERATURA

1. Čurović, O.: Proizvodnja i prerada industrijskog bilja 2009. godina, Novi Sad, 2010.
2. Republički zavod za statistiku, Beograd, 2008.

POSTUPAK PRERADE SOJE U INDUSTRIJI ULJA DIJAMANT A.D.

Slobodan Mitrović, Zoran Sandić, Ištván Tot, Dragana Antić

Kapacitet prerade sojinog zrna je povećan na 550 tona na dan s 340 tona na dan, rekonstrukcijom pogona ljuštione i presaone i promenjenim tehnološkim postupkom prerade soje u industriji ulja Dijamant A.D. Smanjenjem broja uređaja smanjeni su troškovi energenata po toni sirovine sa 49,34 kWh na 39,10 kWh. Smanjen je i vremenski period prelaza s prerade soje na preradu suncokreta i obrnuto, sa 2 dana na 2 sata.

Ključne reči: soja, postupak, kapacitet, troškovi

PROCESSING OF SOYA BEAN IN OIL INDUSTRY DIJAMANT A.D.

The capacity of soya beans processing was increased from 340 to 550 tons/day due to changed technological process and reconstruction of dehulling and pressing plants in oil industry Dijamant A.D.

The reduction of the number of equipment resulted in decrease of energy cost from 49,34 kWh to 39,10 kWh per ton of raw material..

Time period of the transition from soybean to sunflower seed processing and reverse also decreased, from 2 days to 2 hours.

Key words: soya bean, process, capacity, cost

UVOD

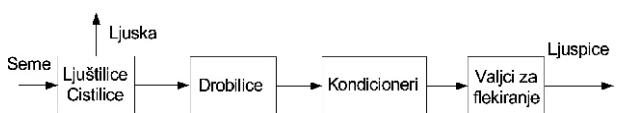
Cilj promene tehnološkog postupka prerade soje posle rekonstrukcije pogona ljuštione i presaone je bio da se poveća kapacitet, pojednostavi proces prerade, poboljša upravljanje i smanje troškovi energenata i održavanja.

RAZLIKA U TEHNOLOŠKIM POSTUPCIMA PRERADE U STARIM I REKONSTRUUISANIM POGONIMA LJUŠTIONE I PRESAONE

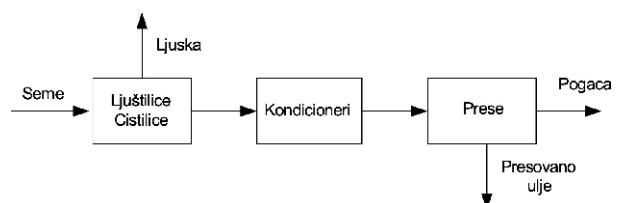
Razlika u procesima prerade sojinog zrna se vidi na shemama starog pogona na slici 1 i rekonstruisanog na slici 2.

U starom pogonu ljuštione i presaone sojino zrno iz silosa se trakastim transporterom transportovalo do ljuštilica gde se ljuštalo i delimično drobilo, a ljska prebacivala do kotlovnice. Zrno se posle transportovalo na drobljenje preko Telman-valjaka u kondicionere. Posle kondici-

oniranja drobljena soja se flekirala i transportovala u pogon ekstrakcije.



Slika 1. Proces prerade u starim pogonima
Figure 1. The process of production in former plants



Slika 2. Proces prerade u rekonstruisanim pogonima
Figure 2. The process of production in new plants

U rekonstruisanom pogonu ljuštione i presaone sojino zrno iz silosa se pneumatskim transporterom prebacuje do ljuštilica gde se ljušti i razbijaju, a ljska prebacuje do silosa ili kotlovnice.

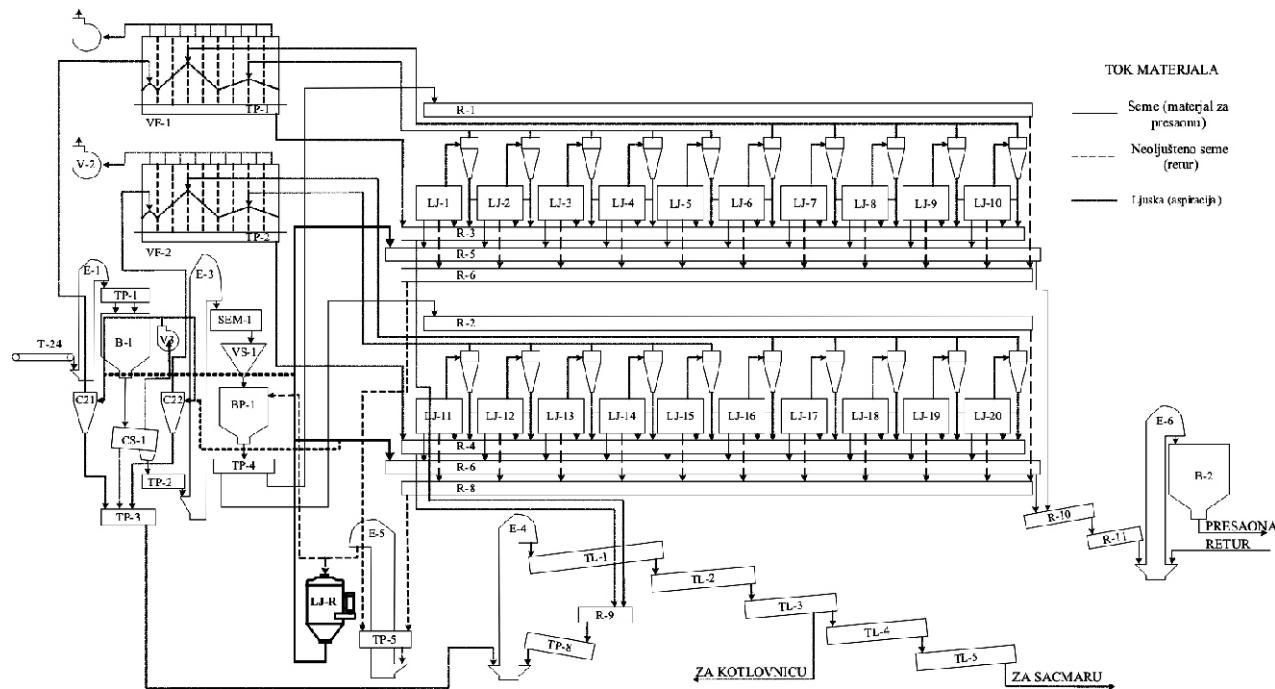
nice. Drobljeno zrno se transportuje u kondicionere. Posle kondicioniranja drobljena soja se presuje i transportuje u pogon ekstrakcije, dok se iscedeđeno ulje filtrira.

Pre rekonstrukcije pogona ljuštione i presaone pogoni su bili u objektima ukupne površine od 939m². Stari pogon ljuštione (slika 3) je bio u

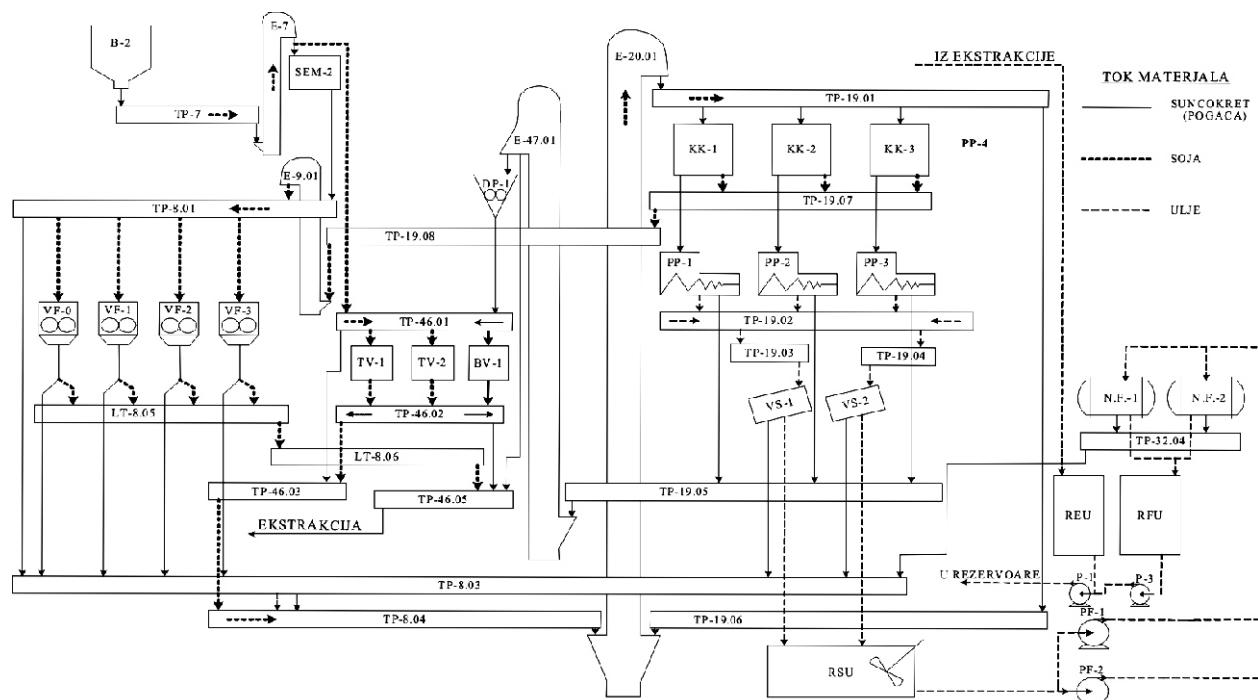
odvojenom objektu od 567m^2 , a površina presaone (slika 4) je bila 372m^2 .

U rekonstruisanim pogonima ljuštione i presaone (slika 5) sva oprema je postavljena na površinu starog pogona presaone od 372m^2 .

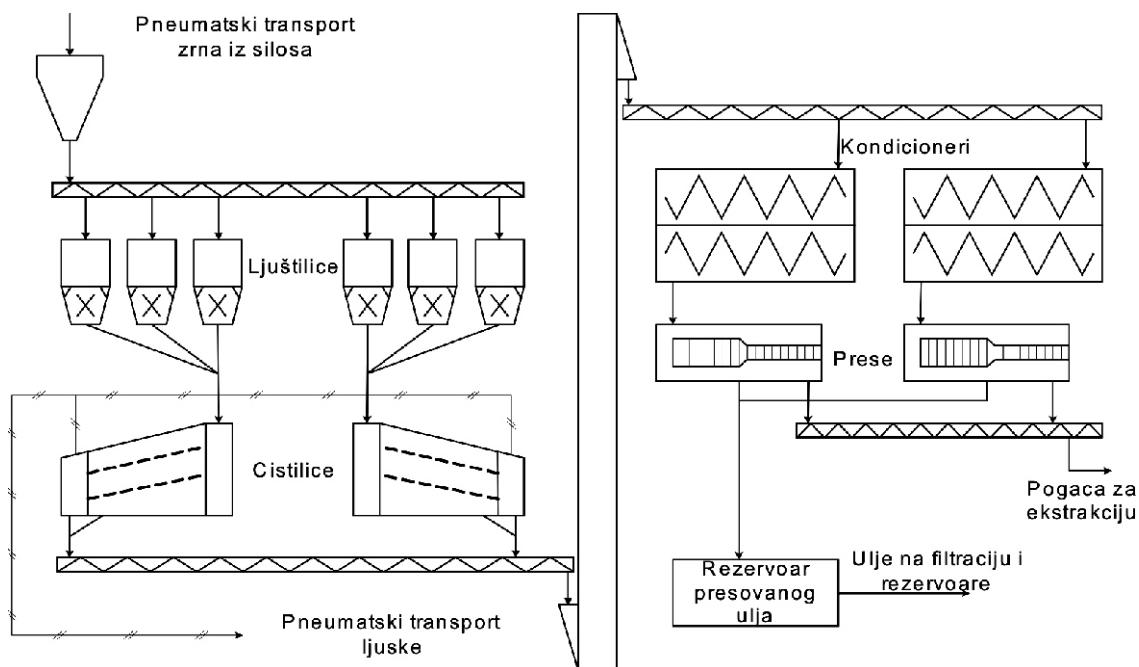
Promenjenim tehnološkim postupkom prerade sojinog zrna, proces prerade je isti kao i kod prerade suncokretovog zrna.



Slika 3. Pogon stare ljuštione
Figure 3. The former dehulling plant



Slika 4. Pogon stare presaone
Figure 4. The former pressing plant



Slika 5. Proces prerade u rekonstruisanim pogonima

Figure 5. The production process in new plants

Iz prikazanih šema se vidi razlika u tehnološkom procesu prerade suncokretovog i sojinog zrna između bivšeg i sadašnjeg rekonstruisanog pogona ljuštione i presaone.

Smanjenje broja uređaja je značajno smanjilo i potrošnju energenata, a samim tim i troškove proizvodnje.

PREDNOSTI I UŠTEDE SA PROMENJENIM TEHNOLOŠKIM POSTUPKOM PRERADE SOJE

Posle presovanja ostatak ulja u pogači se kreće između 13% i 14% i smanjen je za ~ 6% u odnosu na sadržaj ulja u flekicama. Smanjenjem ostatka ulja u pogači je olakšan rad ekstrakcije. Presovanjem je povećana nasipna masa sa 360 kg/m^3 (flekice) na 450 kg/m^3 sojine pogače, a samim tim i popunjenošć ekstraktora.

Svaka čelija ekstraktora je obezbeđena donjim ispusnim perforiranim vratima s kvadratnim otvorima od 6,35 mm i sitima od 14 meš-a (samo za preradu presovane pogače), koja su se demontirala pre prerade soje kada se ekstraktor punio sojinim flekicama. Kada se ciklus prerade soje završio sita su montirana nazad na ispusna vrata. Zbog potrebe bezbednog ulaska radnika u ekstraktor, ekstraktor se morao provetrvati da bi se eliminisale heksanske pare. Prilikom svakog provetrvanja ekstraktora gubila se značajna količina heksana. Postupak montaže ili demontaže zajedno s provetrvanjem ekstraktora je trajao 2 dana.

U rekonstruisanom pogonu sa istim tehnološkim postupkom, kao kod prerade suncokreta prelaz sa sirovine na sirovinu je dva sata, koliko je potrebno za pražnjenje ekstraktora i destilaciju miscele.

Promenjenim tehnološkim postupkom prerade soje u rekonstruisanom pogonu smanjena je i potrošnja električne energije po toni sirovine sa $49,34 \text{ kWh/t}$ na $39,10 \text{ kWh/t}$. Godišnja ušteda na potrošnji električne energije iznosi oko $1.700.000 \text{ kWh}$.

ZAKLJUČAK

1. Rekonstrukcijom ljuštione i presaone povećan je kapacitet prerade sojinog zrna sa 340 na sadašnjih 550 tona na dan.
2. Smanjen je vremenski period prelaza sa prerade soje na preradu suncokreta i obrnut, sa 2 dana na 2 sata.
3. Smanjena je potrošnja električne energije po toni sirovine sa $49,34 \text{ kWh/t}$ na $39,10 \text{ kWh/t}$.

LITERATURA

1. Tehnička dokumentacija Dijamant A.D.
2. Laboratorijske analize Dijamant A.D.
3. Slobodan Mitrović, Zoran Sandić, Ištvana Tot, Dragana Antić, Rekonstrukcija pogona ljuštione i presaone za preradu uljarica i analiza rada nove pužne prese EP20-2 u industriji ulja Dijamant A.D.

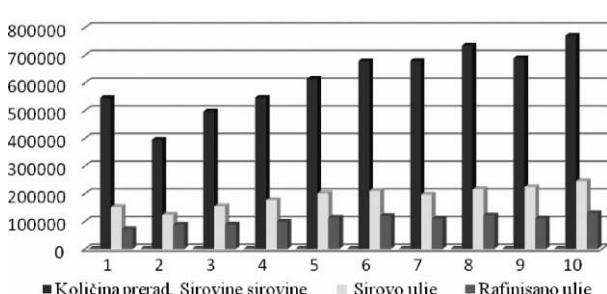
PRERADA ULJARICA U SRBIJI U 2009. GODINI

Branka Pavlović, Nebojša Vuković, Olga Čurović

Prerada uljanih biljnih kultura u 2009. godini je zahvaljujući rekordnom rodu, odnosno otkupu suncokreta iz prethodne godine, zatim solidnom rodu soje i uljane repice, ostvarena na nivou od ukupno 771.000 tona što je za oko 12% više od prerade u 2008. godini. Iako prerada ukupnih uljanih biljnih kultura ima uzlazni trend u poslednjih deset godina, proizvodnja ulja, kako sirovog tako i rafinisanog, je ograničena tržištem, odnosno potrošnjom koja se kreće u proseku od oko 100.000 tona u Srbiji. Proizvodnja gotovih proizvoda međutim, po fabrikama je različita i menja se, tako što se, dominantan položaj u proizvodnji finalnih proizvoda ulja, margarina, majoneza i drugih proizvoda gubi kod jednih i raspoređuje na druge učešnike u toj proizvodnji. Osim toga, pojavom novih proizvođača jestivih ulja stvara se oštra konkurenčna utakmica na domaćem tržištu.

Ključne reči: prerada uljarica, proizvodnja gotovih proizvoda

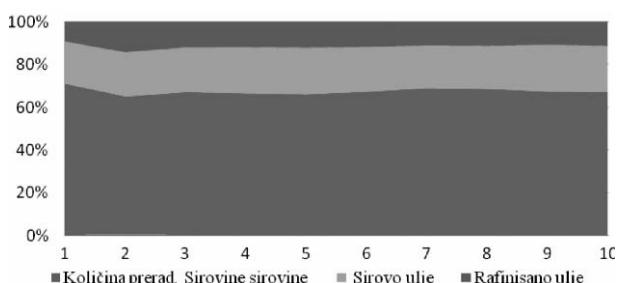
Prerada uljanih biljnih kultura je pre svega iz domaće proizvedene sirovine, koja je samo u 2008. godini u potpunosti zadovoljila ukupne domaće instalisane kapacitete u preradi. Prerada u toku jedne godine podrazumeva sirovinu iz prethodne godine, kao i proizvedenu sirovinu iz tekuće godine. Prerada je vezana za otkup sirovine sa domaćeg tržišta, ređe za sirovinu iz uvoza. Prerada uljanih biljnih kultura u periodu od poslednjih deset godina ima trend rasta. Najveća prerada suncokreta, soje i uljane repice zbirno, od preko 770.000 tona je bila u 2009. godini, jer je otkup iz prethodne rekordne godine u proizvodnji (prvenstveno suncokreta) bio najveći.



Slika 1. Prerada uljarica od 2000-2009. godine

Prerada ukupne sirovine uljanih biljnih kultura zavisi od ostvarenog roda, odnosno proizvodnje, međutim proizvodnja sirovog ulja, posebno rafinisanog ulja zavisi od tržišta i njegove apsorpcione moći. Poznato je da se na domaćem tržištu potroši tokom godine oko 100.000 tona

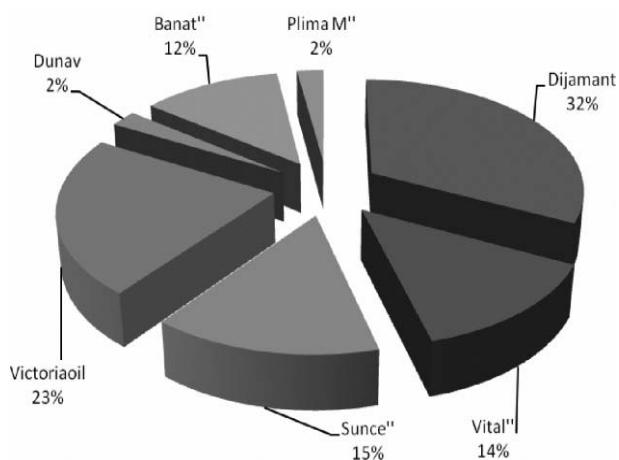
ulja za konzumnu i reproduktivnu potrošnju, što se vidi na slici 2, gde proizvodnja rafinisanog ulja zauzima isti prostor, upravo onoliko koliko se može prodati odnosno potrošiti tokom jedne godine.



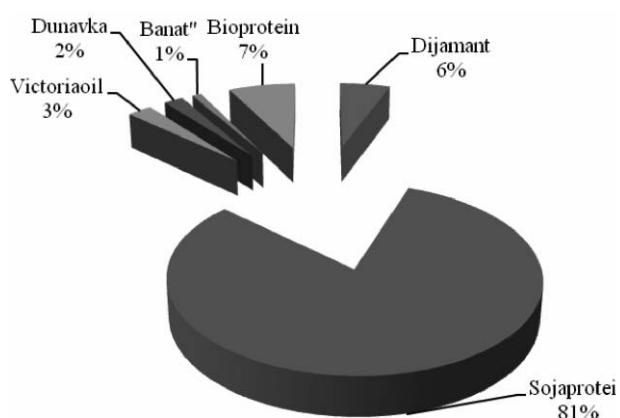
Slika 2. Prerada uljarica od 2000-2009. godine

Preradom suncokreta se bavi sedam fabrika ulja, od kojih neke i preradom soje, dok se samo preradom soje bave dve fabrike i to: "Sojaprotein" Bečej i "Bioprotein" Obrenovac.

U preradi suncokreta prvo mesto zauzima fabrika ulja "Dijamant", sa učešćem od 32%, zatim sledi "Victoriaoil", koja učestvuje sa 23%, "Vital" (16%) i "Sunce" (15%), "Banat" (učešće 12%), "Dunavka" i "Plima M" (sa 2% učešća) (Slika 3). Kompanija "Invej" je vlasnik fabrika ulja "Vital" i "Sunce", zbirno učešće iznosi 31%. "Sojaprotein" je najveća fabrika u Jugoistočnoj Evropi za preradu soje. Celokupnu proizvodnju za sopstvene potrebe u Srbiji, finansiranje u primarnu poljoprivrednu proizvodnju soje, suncokreta i uljane repice vrši "VictoriaGroup" u čijem je sastavu i "Sojaprotein".

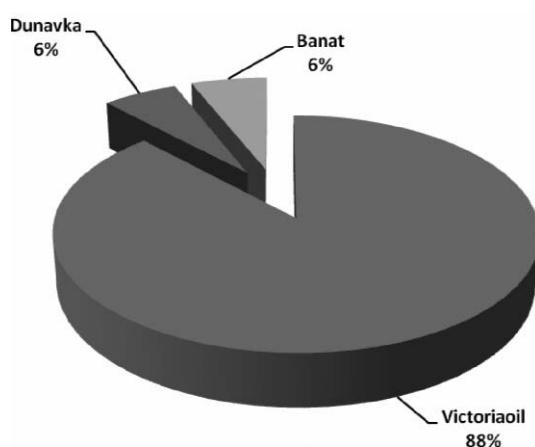


Slika 3. Prerada suncokreta u 2009. godini



Slika 4. Prerada soje u 2009. godini

Učešće "Sojaproteina" u preradi soje u Srbiji iznosi 81%, a sa fabrikom "Victoriaoil" (nekad "Mladost") iz Šida još dodatnih 3%. Ostale fabrike dele ostatak od 16%, od kojih "Bioprotein" 7%, zatim "Dijamant" 6%, "Dunavka" 2% i "Banat" 1% (slika 4).

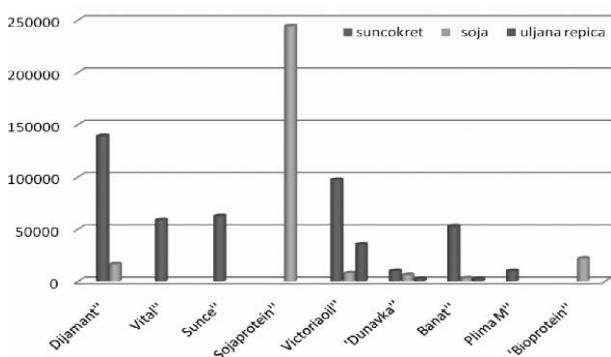


Slika 5. Prerada uljane repice

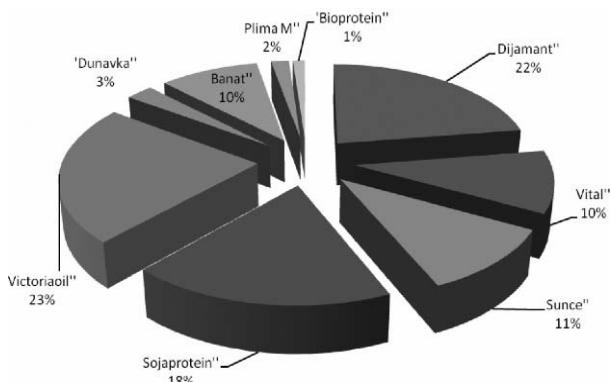
Preradom uljane repice bave se samo tri fabrike u Srbiji, a to je "Victoriaoil", u čijem je sastavu i fabrika za proizvodnju biodizela, zatim

fabrika ulja "Banat" iz Srpske Crne, jedna od najstarijih naših fabrika u preradi ove sirovine i "Dunavka" iz Velikog Gradišta. U preradi uljane repice, kao i kod soje najveće učešće ima fabrika "Victoriaoil" 88%, a ostatak ravnopravno dele "Banat" i "Dunavka" od po 6% (slika 5).

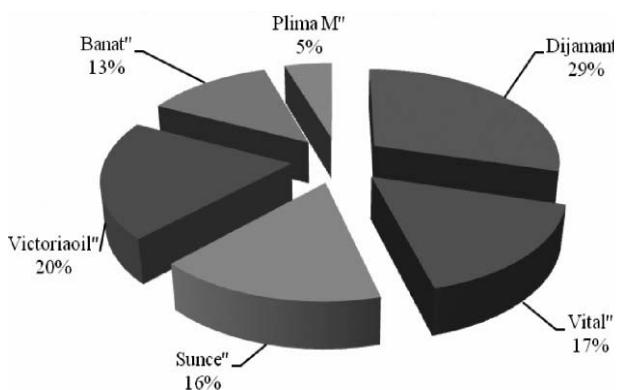
Korišćenje kapaciteta po fabrikama je različito, obzirom da je i otkupljena količina varira po fabrikama. Upoređujući otkupljenu količinu sa instalisanim kapacitetima može se zaključiti da uspešne fabrike, imaju veći otkup i preradu i istovremeno imaju bolje korišćenje kapaciteta, što svakako dovodi do boljih finansijskih rezultata.



Slika 6. Prerada uljarica 2009. godine



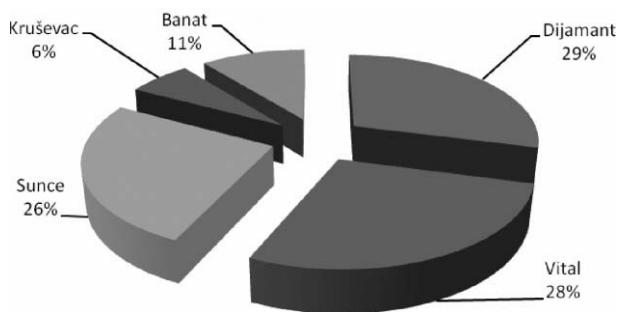
Slika 7. Proizvodnja sirovog ulja u 2009.



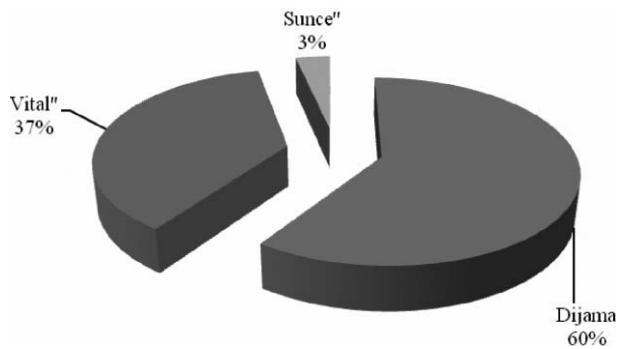
Slika 8. Proizvodnja rafinisanog ulja u 2009.

FABRIKA	Proizvodnja u tonama		
	sirovo ulje	sačma	jestivo ulje
Dijamant	55.334	69.851	38.071
Vital	25.138	24.117	21.344
Sunce	26.137	24.095	21.083
Sojaprotein	45.040	159.842	
Victoriaoil	56.408	63.640	25.977
Dunavka	6.418	11.333	
Banat	23.600	26.639	16.554
Plima M	4.242	4.517	6.275
Bioprotein	2.864	17.230	
Ukupno :	245.181	401.264	129.304

Proizvodnja ulja i margarina i ostalih srodnih proizvoda je ono što karakteriše industriju ulja. U poslednjoj deceniji, posebno krajem perioda, slika u proizvodnji finalnih proizvoda po fabrikama i njihovo učešće se menja. Došlo je do povećanja broja proizvođača jestivog ulja što dovodi do pooštavanja konkurenциje na ograničenom domaćem tržištu.



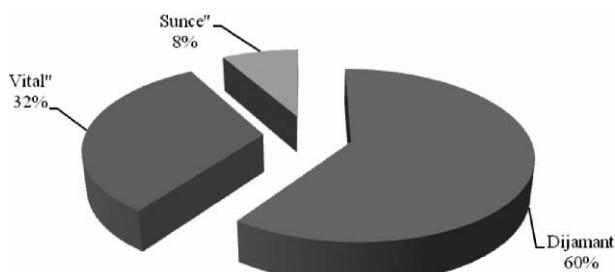
Slika 9. Proizvodnja rafinisanog ulja 2003. godine



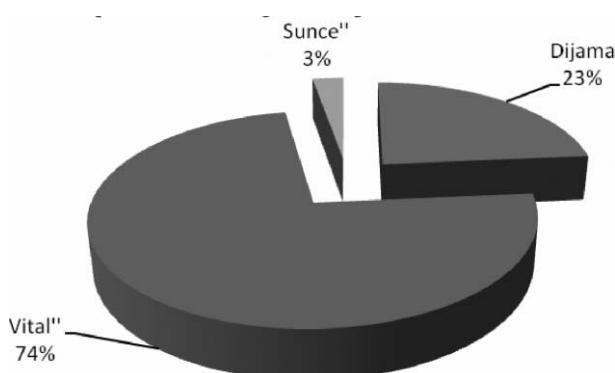
Slika 10. Proizvodnja margarina u 2009.

Proizvodnjom margarina i majoneza bave se tri domaće fabrike: "Dijamant", "Vital" i "Sunce". Fabrika ulja "Dijamant" postaje vodeća u proizvodnji visoko finalnih proizvoda, dok fabrika ulja "Vital" koja je bila jedna od prvih i najveći proizvođač u ovoj proizvodnji gubi

dominantan položaj na tržištu, jer proizvodnja recimo majoneza sa učešćem u 2003. godini od 74%, za svega par godina pada na 32%. Istovremeno fabrika ulja "Dijamant" preuzima primat u proizvodnji margarina, majoneza, čvrstih biljnih masti i srodnih proizvoda vezanih za uljane sirovine.



Slika 11. Proizvodnja majoneza u 2009.



Slika 12. Proizvodnja majoneza u 2003.

Uporednom analizom poljoprivredne proizvodnje uljanih biljnih kultura tokom posmatranog perioda, može se zaključiti da proizvodnja ima uzlazni trend, kako u povećanju proizvodnje ulja tako i broja proizvođača u proizvodnji finalnih proizvoda. Mali tržišni prostor sa ogromnom proizvodnjom dovodi do oštре

konkurentske borbe u kojima jedni imaju više a drugi manje uspeha u svom poslovanju. Rezultati se ispoljavaju na samom startu otkupa, odnosno prerade i proizvodnje finalnih proizvoda u svakoj fabrići. Da li će se pojedine fabrike koje su u 2009. godine imale malo korišćenje kapaciteta zbog nedovoljnog otkupa sirovina, u narednoj godini oporaviti? Ili će u oštrot konkurenčkoj utakmici koja je na domaćem tržištu, zatim u Evropskoj Uniji, a sve je bliža nama, biti izvršena selekcija nad njima?

ZAKLJUČAK

1. Proizvodnja i otkup uljanih biljnih kultura u Srbiji ima trend rasta u poslednjih deset godina;

2. Potrošnja ulja je ograničena tržištem i njena potrošnja u Srbiji se kreće oko 100.000 T;
3. Industrija za preradu uljanih biljnih kultura u Srbiji povećava svoje kapacitete, rekonstrukcijom i osavremenjavanjem postojećih i izgradnjom novih postrojenja.

LITERATURA

1. Čurović,O. Proizvodnja i prerada industrijskog bilja 2009. godina, N. Sad 2010.
2. Republički zavod za statistiku, Beograd 2008.

IZBOR TIPO RAFINACIJE SOJINOG ULJA PRI PROIZVODNJI BIODIZELA

Aleksandar Stanković, Zoran Nikolovski, Vladimir Šarac

Biodizel je komercijalni naziv za smešu estara alkil alkohola i masnih kiselina. Najčešći izvori masnih kiselina su biljna ulja, a redje se koriste biljne masti, životinjska ulja i životinjske masti. Od pratećih komponenata prisutnih u ulju u mnogome zavisi proces proizvodnje i sam kvalitet biodizela. Acilovani glikosteroli i acilovani steroli, kojih ima u sojinom ulju, u toku procesa transesterifikacije triglicerida i dobijanja biodizela i sami bivaju transesterifikovani. To se nepovoljno odražava na kvalitet biodizela u kontinualnoj proizvodnji.

Ključne reči: sporedna transesterifikacija, acilovani glikosteroli, acilovani steroli

SELECTION OF REFINEMENT TYPE FOR SOYBEAN OIL BIODIESEL PRODUCTION

Biodiesel is commercial name for the ester mix, given by alkyl alcohol and fatty acid. The most common source of fatty acids are vegetable oils; less in use are vegetable fats, animal oils and animal fats. Role of by-side components present in oil are very important for production proces and biodiesel quality. Acylated steryl glycosides and sterol esters present in soybean oil in transesterification proces will be transesterified also. This have bad influence on biodiesel quality in continuous production.

Key words: secondary transesterification, acylated steryl glycosides, acylated sterols

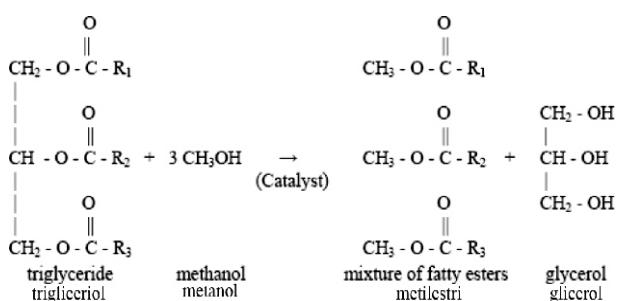
UVOD

Postoji više tehnologija za dobijanje biodizela. Uglavnom se dobija u reakciji triglycerida ili slobodnih masnih kiselina i alkohola. Kao izvor triglycerida uglavnom služe repičino, sojino, suncokretovo, palmino, jantropino i ricinusovo ulje, ali i svinjska mast i govedji loj. Masne kiseline se koriste kao sirovina za dobijanje biodizela uglavnom iz ulja lošijeg kvaliteta i tada se obično radi prvo esterifikacija SMK, a zatim transesterifikacija triglycerida.

Kao alkohol najzastupljeniji je metanol, što zbog cene što zbog njegove reaktivnosti, a u upotrebi su još i etanol i propanol.

Najzastupljeniji katalizatori su jake baze, mada se kao komercijalni katalizatori sreću i jake kiseline (konc. sumporna), dok su enzimi i oksidi metala kao katalizatori još uvek nedovoljno u upotrebi. Moguća je i nekatalizovana reakcija u nadkritičnim uslovima.

Dobijanjem biodizela transesterifikacijom dobija se i jedan sporedni proizvod-glicerin.

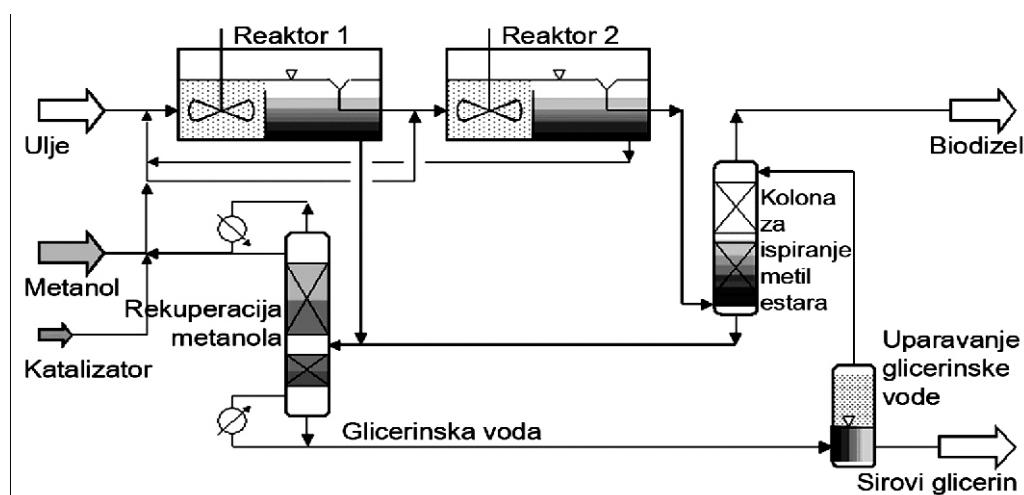


OPIS TEHNOLOŠKOG POSTUPKA TRANSESTERIFIKACIJE

Sama reakcija u proizvodnom pogonu Victoriaoil-a se odvija u dva reaktora, a posle svakog ide po jedan gravitacioni separator za razdvajanje nastalih proizvoda. Separatori su ispunjeni naročitim ispunama koje ubrzavaju koalescenciju kapi glicerola i na taj način ubrzavaju separaciju. U prvi reaktor se uvodi zagrejano ulje, metanol, katalizator i glicerinska frakcija iz drugog separatora. Oba reaktora

podeljena su na po tri komore i svaka je opremljena mešalicom. U prvom reaktoru se postiže stepen konverzije do nekih 70 %, a zatim smeša ide na separator. Izdvojena teža glicerinska faza bogata metanolom ide na rektifikacionu kolonu, a smeša ulja i biodizela ide u drugi reaktor, gde se ponovo dodaje metanol i katalizator. Reakcija teče do nekih 98 %. Posle

drugog reaktora smeša ide na drugi separator gde se odvaja glicerin od biodizela. Izdvojeni glicerin je bogat metanolom i katalizatorom i zato se prebacuje u prvi reaktor. Biodizel se nakon separacije pere i suši i kao takav predstavlja finalni proizvod.



Proces dobijanja biodizela Lurgi tehnologijom

Ukoliko sojino ulje dobijeno fizičkom rafinacijom koristimo za kontinualnu proizvodnju biodizela, posle nekoliko dana dobija se proizvod koji ima povećan sadržaj nečistoća. Eliminacijom pojedinačnih mogućih uzročnika došli smo do toga da je uzrok u ulju.

ZADATAK

Kvalitet ulja kao sirovine presudno utiče na kvalitet biodizela. Osim triglycerida u ulju su prisutne i vlaga, SMK, fosfogliceroli, sfingolipidi,

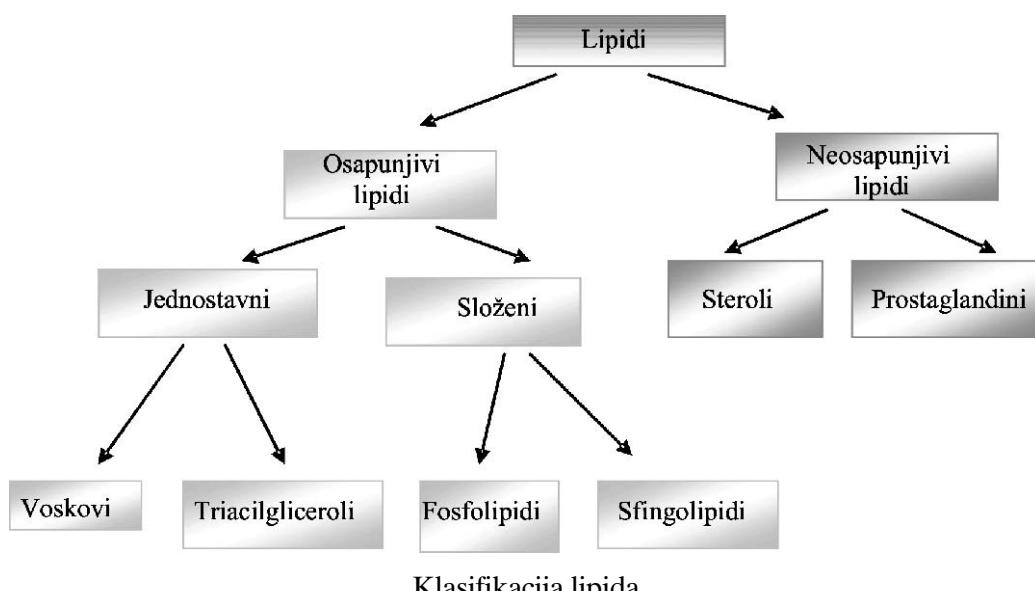
voskovi, steroli, prostglandini, masni alkoholi, karotenoidi, tokoferoli, joni metala...

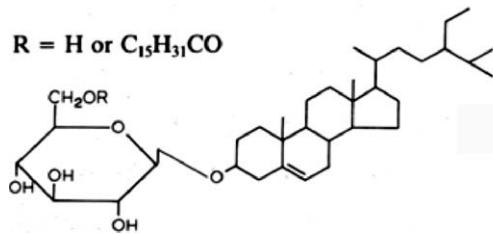
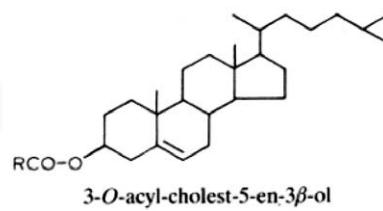
Materije koje posebno zaokupljaju našu pažnju su one koje mogu biti osapunjene ili esterifikovane.

Sami steroli su neosapunjivi lipidi, ali pojedini njihovi derivati su osapunjivi.

Tu se pre svega misli na esterifikovane sterole i esterifikovane glikosteroole.

Zbog njihove visoke koncentracije u sojinom ulju fokusiraćemo se na njih.



β -sitosterol glucosides $R = H \text{ or } C_{15}H_{31}CO$ *cholesteryl esters*

Zbog svoje estarske veze mogu se podvrgnuti saponifikaciji i transesterifikaciji. To znači da postoje dva načina da ih uklonimo:

- Prvi je da ih izložimo kontaktu sa bazom u vodenoj sredini, tj osaponifikujemo
- Drugi je da ih izložimo kontaktu sa bazom u alkoholnoj sredini tj. da ih transesterifikujemo.

Kod esterifikovanih sterola i saponifikacija i transesterifikacija teku sporije nego kod esterifikovanih sterilglikozida.

Reakcije saponifikacije esterifikovanih sterilglikozida i esterifikovanih sterola su konkurenntske reakcije u odnosu na saponifikaciju slobodnih masnih kiselina. Same hemijske reakcije su sporije što praktično znači da će se prvo odigrati saponifikacija slobodnih masnih kiselina pa tek onda saponifikacija AGS i na kraju AS. Praktično, ako želimo da uklonimo AGS i AS moramo se opределiti sa hemijsku rafinaciju.

Ako se kao sirovina za proizvodnju biodizela koristi sojino ulje dobijeno fizičkom rafinacijom, što znači da su masne kiseline uklonjene destilacijom i da su AGS i AS ostali u ulju, po završetku procesa transesterifikacije triglicerida, izvršiće se i transesterifikacija AGS i AS. Praktično, transesterifikacija AGS i AS je dokaz da je transesterifikacija TG izvršena u potpunosti. U drugom separatoru prisustvo SG i sterola postaje vizuelno uočljivo. Zbog prisustva SG separacija je otežana, nema jasne granice faza pa je lakša estarska faza onečišćena glicerinom, metanolom, metilatom i SG. Potreban je veći gravitacioni separator ili adekvatni centrifugalni. Čak i u tom slučaju, ako bi se SG uklonili iz biodizela, zbog specifičnosti tehnologije završili bi u glicerinu, što bi kasnije pravilo probleme u sekciji obrade glicerina. Posle separacije biodizel se pere u vertikalnoj koloni sa protivstrujnim tokom i suši. Nastali SG su slabo rastvorni u biodizelu i vodi, tako da se vremenom nakupljaju u koloni za pranje. Kontinualnom prozvodnjom kolona se ispunjava SG do te mere da se praktično uspostavlja ravnoteža izmedju unetih SG na dnu kolone i onih koji je napuštaju sa vrha, zajedno sa biodizelom. Proizvodnja se mora zaustaviti da bi se kolona ispraznila i oprala.

Uporedni prikaz udela nečistoća u biodizelu

Ulje dobijeno fizičkom rafinacijom		Ulje dobijeno hemijskom rafinacijom	
2009. god	nečistoće (ppm)	2010. god.	nečistoće (ppm)
06.10	13.52	14.04.	22.29
07.10.	15.28	15.04	23.37
08.10	17.86	16.04	14.30
09.10	19.22	29.04	12.68
10.10	20.32	30.04	17.11
11.10	22.56	01.05	19.22
12.10	24.85	02.05	15.62
13.10	30.5	03.05	18.65
14.10	35.85	04.05	19.42
15.10	40.25	05.05	18.6
16.10	45.22	06.05	15.6

DISKUSIJA

Bez investicije, sa postojećom opremom i tehnologijom, moguće je proizvoditi biodizel od fizički rafinisanog sojinog ulja kontinualno samo 7 dana. Nakon toga proizvodnja se mora zaustaviti da bi se kolona isprala. Izmena tehnologije u pogonu biodizela bila bi skupa jer oprema mora biti u EX izvedbi. Prelaskom na hemijsku rafinaciju moguće je ukloniti SG iz ulja i kontinualno proizvoditi biodizel sa niskim sadržajem nečistoća. To iziskuje izgradnju postrojenja za cepanje sapuna, ali ono u jednoj fabriči ulja može imati i niz drugih namena, npr. obrada otpadnih masnih voda i taloga.

LITERATURA

1. Murui T., Siew Y.H.: "Effect of Refining Proces on the Content of Sterilglucosides and Alcohols in Palm Oil", JAOCS, 45(5), 49-52, 1997
2. Lurgijeva dokumentacija o procesu i opremi
3. Biodiesel magazine, April 2007 Issue
4. <http://www.cyberlipid.org/cyberlip/>

UPUTSTVO ZA UREĐIVANJE I PRIPREMU RADOVA

OPŠTE NAPOMENE

Časopis "Uljarstvo" objavljuje originalne naučne radove, pregledne i stručne radove i druge priloge (prikazi knjiga, izveštaji sa naučnih i drugih skupova, informacije i drugo).

Originalni naučni rad sadrži neobjavljene rezultate sopstvenih istraživanja koji moraju da budu tako obrađeni i izloženi da eksperimenti mogu da se ponove, a rezultati da se provere.

Pregledni rad predstavlja sveobuhvatni pregled jedne oblasti ili problematike, zasnovan na objavljenim podacima iz literature, koji se u radu prikazuju, analiziraju i raspravljaju.

Stručni rad sadrži praktična rešenja ili ukazuje na razvoj struke i širenje znanja u određenoj oblasti na osnovu primene poznatih metoda i naučnih rezultata.

Prispele radove (bez imena autora) redakcija upućuje recenzentima radi mišljenja o njihovom objavlјivanju. Posle prihvatanja radova za štampanje na osnovu mišljenja reczenzenta, radovi se lektorišu. Redakcija zadržava pravo na manje korekcije rukopisa, a u spornim slučajevima to čini u sporazumu sa autorom.

Radovi se štampaju latinicom na srpskom jeziku, a pojedini radovi (originalni naučni i pregledni) i na engleskom jeziku. Naslov rada, kratki sadržaj, ključne reči, naslov i tekstualni deo tabela, grafikona, šema, slika i ostalih priloga štampaju se dvojezično (srpski i engleski).

Objavljaju se radovi koji u istom ili sličnom obliku i sadržaju nisu štampani u drugoj periodičnoj publikaciji.

Autor je potpuno odgovoran za sadržaj rada.

OPREMA RUKOPISA

1. Rad treba da se dostavi na disketi (urađen u Wordu, slovima Times New Roman veličine 12) i odštampan u dva primerka na belom papiru formata A-4 sa proredom 1,5 (oko 30 redova na stranici), uz slobodan prostor na levoj strani od najmanje 3 cm.
2. Stranice rada se označavaju brojem u gornjem desnom uglu, a približno mesto i redosled tabela, grafikona, šema i slika se označavaju u tekstu.
3. Ispod naslova rada, otkucati puno ime i prezime svih autora.

4. Naslov rada sa indeksom označava da je rad saopšten na nekom naučnom skupu, čiji se tačan naziv, mesto i datum održavanja navodi u objašnjenju indeksa.
5. U donjem slobodnom prostoru na prvoj stranici rada navodi se puno ime i prezime, zvanje, naziv institucije, adresa i e-mail autora.
6. Uz rad se prilaže kratak sadržaj (150-250 reči) sa naznakom ključnih reči (do pet). Kratak sadržaj mora da sadrži cilj, metode, rezultate i zaključke rada. Takođe, prilaže se engleski prevod naslova rada, kratkog sadržaja, ključnih reči, kao i naslova i tekstualnog dela tabela, grafikona, šema i slika.
7. Po obimu rad ne treba da ima više od 20 kucanih stranica, uključujući i priloge.
8. U radu autor treba da se pridržava Međunarodnog sistema jedinica (SI) i Zakona o mernim jedinicama i merilima (Sl. list SFRJ 32/76).
9. Originalni naučni i stručni rad, po pravilu, treba da sadrži: uvod, materijal i metode rada, rezultate, diskusiju i literaturu, a zaključci nisu obavezni.

U uvodnom delu rada daje se samo kratak pregled literature koja se odnosi na rad, najkraći pregled ranijih ispitivanja i svrha rada.

Priznate i poznate metode i tehnike rada treba samo da se označe nazivom ili citatom iz literature, a sopstvene modifikacije treba da se opišu, i da sadrže dovoljno podataka da bi mogle da se ponove.

Rezultati se predstavljaju tabelama, grafikonima, šemama i slikama, sa komentarom. Naslovi treba da su što kraći i jasni, i da sadrže sva potrebna objašnjenja, tako da mogu da se razumeju i bez čitanja teksta. U tekstu se ne ponavljaju podaci iz tabela, već se ističu najvažnija zapažanja. U diskusiji se interpretiraju dobijeni rezultati sa osvrtom na podatke iz literature, ukoliko postoje. Pri preuzimanju rezultata, tabela, grafikona, šema ili slika iz literature, naročito kod preglednog rada, autor je obavezan da precizno naznači izvornu literaturu.

1. Grafikoni, šeme i drugi crteži se izrađuju kompjuterski ili tušem na paus-papiru. Veličina crteža i oznaka, kao i debljina linija treba da je takva da za štampu mogu da se smanje za 50 posto i pri tom budu čitljivi. Slike treba da su jasne, kontrastne i izrađene na sjajnom papiru.
2. Crteži i slike se obeležavaju na poleđini (na nalepnici) brojem, imenom autora i nazivom rada.
3. U tekstu, citirana literatura se označava brojem pod kojim se navodi u literaturi, redom.

4. Citirana literatura se navodi po redosledu navedenja. Autori su odgovorni za tačnost svih podataka koji se navode u literaturi.
5. Navodi literature sadrže: prezime i inicijal imena jednog ili više autora, naslov rada, naziv časopisa bez skraćenja (može biti skraćen ali samo prema World List of Scientifical Periodicals), broj volumena (broj časopisa ili mesec navode se samo za časopise koji u svakom broju označavanje stranica počinju sa brojem 1) i brojne stranice na kojim citirani rad počinje i završava, i godina. Ukoliko je u pitanju knjiga, potrebitno je da se navede autor, naslov, ime izdavača, mesto i godina izdavanja.

Primer:

1. Dimić, E., J. Turkulov, Đ. Karlović, V. Puškaš, V. Vukša, Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota, Uljarstvo, 32: (1-4) 7-12 (1995).
2. Tekin, A., M. Cizmeci, H. Karabacak, M. Kayahan, Trans Fatty Acid and Solid Fat Contents of Margarines Marketed in Turkey, J. Am. Oil Chem. Soc., 79: 443-445 (2002).
3. Bockisch, M., Nahrungsfette und – öle, Verlag Eugen Ulmer, Wien, 1993.
4. Frankel, E.N., in Flavor Chemistry of Fats and Oils, edited by D.B. Min, and T.H. Smouse. American Oil Chemists Society, Champaign, 1985, pp. 1-37.
5. Šmit, K., E. Dimić, V. Bogdan, B. Mojsin, V. Kulić, Promene kvaliteta semena i ulja sunokretka tokom prerade s posebnim osvrtom na tokoferole, 42. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp 81-86, Herceg Novi, 2001.

Radove treba dostaviti na adresu:

Tehnološki fakultet
Prof. dr Etelka Dimić
- za časopis "Uljarstvo"
21000 NOVI SAD
Bulevar cara Lazara 1
Republika Srbija
E-mail: edimic@uns.ac.rs

UREDNIŠTVO

INSTRUCTIONS FOR EDITING AND PREPARING OF MANUSCRIPTS

GENERAL INFORMATION

The journal "Uljarstvo" (Journal of edible oil industry) publishes original scientific papers, pre-view articles, review articles, technical papers and other works (book reviews, reports from scientific or other meetings, informations, etc.).

An *original scientific paper* contains unpublished results of the authors investigations, which must be processed and presented in such a way that experiments can be repeated, and the results verified.

A *review article* presents a comprehensive review of an area or subject matter, based on published data from literature, which are presented, analyzed and discussed in the paper.

A *technical paper* contains practical solutions or promotes advancements in the profession and presents knowledge in a certain area on the basis of implementation of known methods and scientific results.

The editors send the received manuscripts (without the names of authors) to reviewers for an opinion on their publication. After the manuscripts are accepted for publication on the ground of the received review, the papers are edited. The editors reserve the right to make minor corrections in the manuscripts and controversial points are resolved in agreement with the author.

Papers are published in the Latin script in Serbian language, and certain papers (original scientific papers, preview articles, and reviews) in English, as well. The title of the paper, summary, key words, headings and text of tables, graphs, diagrams, figures and other supplements are printed both in Serbian and English.

The journal publishes works that have not been published in any other periodic publication in the same or similar form or contents.

Authors are fully responsible for the contents of their papers.

NOTES FOR CONTRIBUTORS

1. Authors should submit manuscripts on discs (in Word, Times New Roman 12) and two hard copies of the typescript printed on white A4 paper, spacing 1,5, left margin at least 3 cm.
2. Pages are numbered in the upper right corner. The approximate position of tables, graphs, diagrams and figures is marked in the text.

3. The name and surname of the author(s) should be printed under the title.
4. The title of the paper is marked with a footnote if the work has been presented at a scientific symposium and the footnote should contain the exact title, date and time when it was held.
5. The full name and surname, title and address of the authors should be at the bottom of the first page.
6. The manuscript should include a summary (150 – 200 words), with key words (up to five). The summary should contain the objective, methods, results and conclusions of the work. The authors should submit English translation of the title of the work, the summary, key words, headings and texts of tables, graphs, diagrams and figures.
7. Manuscripts should not be longer than 20 pages, including all appendices.
8. Authors should adhere to the International Unit System (IS) and the Law on Measurement units and standards (Official Gazette of FRY, No. 32/76).
9. Preview articles, original scientific and technical papers should contain, (as a rule), the following: Introduction, Material and Methods, Results, Discussion and References, with optional Conclusions.

The Introduction gives only a brief survey of literature relevant to the work, the briefest possible survey of previous investigations and the objective of the work.

Official methods and work techniques should be named or indicated as a reference from literature and original modifications should be described and contain sufficient data to enable their repetition.

Results are presented in tables, graphs, diagrams and figures, with comments. The headings should be brief and clear, containing all necessary explanations, so that they can be understood without reference to the text. The text should not contain repetitions of data from the tables, but point out the most important observations. The discussion interprets the obtained results with a review of data from literature, if any. In quoting results, tables, graphs, diagrams or figures from literature, in particular in review articles, authors must clearly specify the used literature sources.

1. Graphs, diagrams and other drawings should be prepared by computer or Indian ink on tracing paper. The size of the drawings and markings, as well as the thickness of the lines, should be such that they can be reduced by 50 percent for printing purposes and still be read-

able. Pictures must be clear, contrast and on glossy paper.

2. Drawings and pictures are marked on the back (using stickers) with a number, the names of authors and the title of the paper.
3. Literature quoted in the text is marked with numbers.
4. Quoted literature data are presented as cited in the paper. Authors are responsible for the correctness of all data given in the references.
5. Literature references must contain the following: surname and initials of the name(s) of one or more authors, title of the paper, unabbreviated name of journal (abbreviations possible only according to the World List of Scientific Periodicals), volume number (the number of the journal or the month are given only for journals that begin marking pages of each number with 1) and the page reference numbers of the first and last page quoted in the work; for quotations from books, list the author, title, name of publisher, place and year of publication.

Example:

1. Dimić, E., J. Turkulov, Đ. Karlović, V. Puškaš, V. Vukša, Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota, Uljarstvo, 32: (1-4) 7-12 (1995).
2. Tekin, A., M. Cizmeci, H. Karabacak, M. Kayahan, Trans Fatty Acid and Solid Fat Contents of Margarines Marketed in Turkey, J. Am. Oil Chem. Soc., 79: 443-445 (2002).
3. Bockisch, M., Nahrungsfette und – öle, Verlag Eugen Ulmer, Wien, 1993.
4. Frankel, E.N., in Flavor Chemistry of Fats and Oils, edited by D.B. Min, and T.H. Smouse. American Oil Chemists Society, Champaign, 1985, pp. 1-37.
5. Šmit, K., E. Dimić, V. Bogdan, B. Mojsin, V. Kulić, Promene kvaliteta semena i ulja sunokreta tokom prerađe s posebnim osvrtom na tokoferole, 42. Savetovanje: Proizvodnja i prerađa uljarica, Zbornik radova, pp 81-86, Herceg Novi, 2001.

Manuscripts should be sent to the following address:

Faculty of Technology
Prof dr Etelka Dimić
- za časopis "Uljarstvo"
21000 NOVI SAD
Bulevar cara Lazara 1
Republic of Serbia
E-mail: edimic@uns.ac.rs

EDITORIAL BOARD