

ULJARSTVO

ČASOPIS ZA INDUSTRIJU BILJNIH ULJA, MASTI I PROTEINA

Volumen 46.

Broj 1

Godina 2015.

Naučni radovi

Scientific papers

1. Katarina Nedić Grujin, Etelka Dimić, Milica Kesić, Jelena Škrbić, Sonja Muc, Gordan Parenta, Zoran Gardinovački
PROMENE KVALITETA, NUTRITIVNE VREDNOSTI I ODRŽIVOSTI ULJA
SUNCOKRETA TOKOM RAFINACIJE
Change of quality, nutritive value and stability of sunflower oil during refining 3
2. Tamara Đ. Premović, Etelka B. Dimić, Aleksandar A. Takači, Zoran M. Milićević
UTICAJ MESTA UZGOJA NA SPECIFIČNU I ZAPREMINSKU MASU SEMENA NS
HIBRIDA SUNCOKRETA
Influence of growth location on the specific and litre mass of ns sunflower hybrids 11
3. Marianna Raczky, Magdalena Rudzińska
PLANT STEROLS AND PLANT STANOLS AND THEIR OXIDES PRODUCTS IN
FUNCTIONAL FOOD – A SHORT REVIEW
Phytosterols/stanols – structure, function and application 19
4. Magdalena Rudzińska, Roman Przybylski
CHANGES OF PHYTOSTEROLS IN PRE-FRIED FOODS DURING FRYING IN SOY-
BEAN OILS
Promene fitosterola u poluprženoj hrani tokom prženja u sojinom ulju 23
5. Seddiq M. A. Esalami, Biljana B. Rabrenović, Etelka B. Dimić, Tamara Đ. Premović, Vesna B. Vujasinović
ANALYSIS OF OIL QUALITY FROM VARIOUS OLIVE GROWING REGIONS OF LIBYA
Analiza kvaliteta ulja sa različitih regija maslinarskog područja Libije 31
6. Vesna B. Vujasinović
NOVI HORIZONTI ZA ZDRAVA ULJA
DEVIČANSKO KOKOSOVO ULJE: OTKROVENJE FUNKCIONALNOSTI
New horizons for healthful oils. Virgin coconut oil: emerging of functionality 41
7. Vesna B. Vujasinović, Žarko Vrbaški
FOSFOLIPIDI INDUSTRIJE ULJA
Phospholipids of the edible oil industry 55
8. Natalija Džinić, Maja Ivić, Marija Jokanović, Branislav Šojić, Nataša Radić,
Vladimir Tomović, Snežana Škaljac
ODABRANI PARAMETRI KVALITETA FINO USTINJENIH BARENIH KOBASICA U
TIPU VIRŠLE SA RAZLIČITIM DODACIMA
Selected parameters of quality of hot-dog-type sausages with various additives 65

Stručni radovi

Professional papers

9. Olivera Kalabić, Stevan Rausavljević, Čedomir Pešić
PRIMENA KISEONIKA U PRIMARNOJ PRIPREMI VODE ZA PIĆE
Application of oxygen in preparation of drinking water 73

In memoriam

77

UPUTSTVO ZA PRIPREMU RADOVA

INSTRUCTIONS FOR PREPARING OF MANUSCRIPT

78

Izdavač
Publisher

**Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Katedra za tehnologija biljnih ulja i masti;
Institut za ratarstvo i povrtarstvo; DOO Industrijsko bilje, Novi Sad, Republika Srbija**
*University of Novi Sad, Faculty of Technology, Department of vegetable oils and fats technology;
Institute of Field and Vegetable Crops; Industrial Crops, Novi Sad, Republic of Serbia*

Savetodavni odbor
Advisory Board

**Dr Etelka Dimić, dr Radomir Malbaša, dr Vladimir Miklič, dr Sonja Đilas, dr Biljana
Rabrenović, dr Vesna Vujasinović, Jelena Škrbić, dipl. ing., Zorica Belić, dipl. ing., Nada
Grbić, dipl. ing., Dragan Trzin, 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
Metalurgy, Skopje, Macedonia; Dr Đerđ Karlović, Bunge Europe, Margarine Center of
Expertise, Kruszwica, Poland; Dr Olga Radočaj, Oltrad Corp., Ontario, Canada; 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
Editor

Dr Olga Čurović

Tehnički urednik
Technical Editor

FELJTON, Novi Sad

Adresa redakcije
Editorial Board Address

**Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Tehnologija biljnih ulja i masti,
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 fats 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

PROMENE KVALITETA, NUTRITIVNE VREDNOSTI I ODRŽIVOSTI ULJA SUNCOKRETA TOKOM RAFINACIJE

Katarina Nedić Grujin, Etelka Dimić, Milica Kesić, Jelena Škrbić, Sonja Muc, Gordan Parenta, Zoran Gardinovački

Tokom rafinacije dolazi do fizičko-hemijskih promena u kvalitetu ulja. Praćenje promena kvaliteta suncokretovog ulja po fazama procesa je važno kako bi se sagledao uticaj kvaliteta sirovog suncokretovog ulja kao sirovine, materijala koji dolaze u kontakt sa uljem, kao i parametara procesa tokom rafinacije. Za analizu su uzeti uzorci sirovog, poliranog i deodorisanog suncokretovog ulja. Praćene su promene osnovnih pokazatelja kvaliteta, promene oksidativnog stanja i održivosti ulja tokom rafinacije. Od velikog značaja je i nutritivni kvalitet suncokretovog ulja, kojem se poklanja sve veća pažnja u savremenoj ishrani, a koji je u tesnoj vezi i sa održivošću ulja.

Ključne reči: rafinacija, kvalitet, oksidativna stabilnost, nutritivni značaj

CHANGE OF QUALITY, NUTRITIVE VALUE AND STABILITY OF SUNFLOWER OIL DURING REFINING

The refining process leads to physical and chemical changes in the quality of the oil. It is important to keep track of these changes at all stages of process. That way we can examine the influence of crude sunflower oil as a raw material, materials that come in contact with oil and process parameters during refining. For the analysis of the samples we took raw, polished and deodorized sunflower oil. We monitored changes in basic indicators of quality and viability of oil during refining. The nutritional quality of sunflower oil is of great importance and it is closely linked to its sustainability. That kind of oil is desirable in modern nutrition.

Key words: refining, quality, oxidative stability, nutritional importance

UVOD

Sirovo ulje uvek sadrži neke od nepoželjnih komponenti kao što su slobodne masne kiseline, fosfatidi, peroksidi, aldehidi, tragovi metala, polimeri, voskovi, mono i digliceridi i dr. Količina i priroda ovih komponenata u sirovom ulju zavisi od uslova gajenja suncokreta, uslova čuvanja semena i tehnologije prerade semena (Dijkstra i Segers 2007). Ove komponente se moraju ukloniti iz ulja bez narušavanja strukture triglicerida tokom rafinacije. Prva faza procesa rafinacije je predefinicija, zatim neutralizacija, odnosno, ove faze se mogu sprovesti

u raznim kombinacijama. U ovoj fazi uklanjaju se slobodne masne kiseline, fosfolipidi, a delimično i tragovi metala i pigmenti (Farr, 2000). Vinterizacija je operacija u rafinaciji suncokretovog ulja koja uklanja komponente koje kristališu na nižim temperaturama i izazivaju mutnoću (Turkulov i sar, 1986). Tokom neutralizacije i vinterizacije, neke od kvalitativnih karakteristika ulja koje imaju uticaja i na oksidaciju se mogu povećavati. U procesu deodorizacije, koja je poslednja operacija rafinacije, uklanjaju se produkti oksidacije i ostale isparljive materije (Hamm i Hamilton, 2000). Rafinisano suncokretovo ulje treba da ima prijatan/neutralan ukus i miris, prihvatljivu boju i dobru oksidativnu stabilnost (Ergönül i Nergiz, 2015).

Katarina Nedić Grujin, e-mail: katarina.nedic@dijamant.rs, Milica Kesić, Jelena Škrbić, Sonja Muc, Gordan Parenta, Zoran Gardinovački, "Dijamant"AD, Temišvarski drum 14, 23000 Zrenjanin
Prof. dr Etelka B. Dimić, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

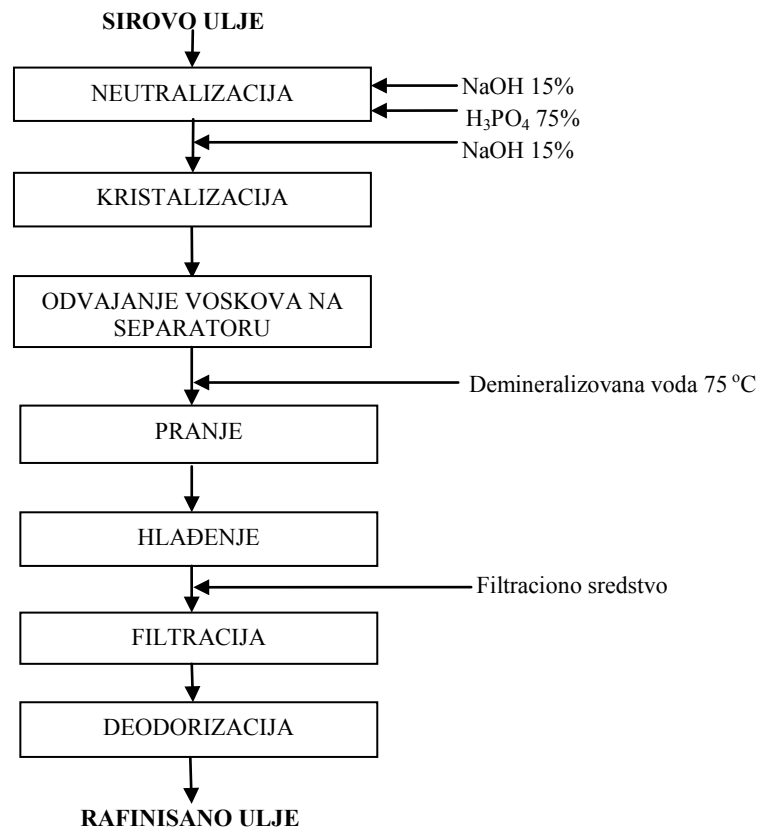
OPIS TEHNOLOŠKOG POSTUPKA RAFINACIJE ULJA

Tokom rafinacije suncokretovog ulja dešavaju se velike fizičko-hemijske promene u kvalitetu ulja. Blok šema tehnološkog procesa rafinacije ulja u AD

„Dijamant“ u Zrenjaninu prikazana je na slici 1. Na ovoj proizvodnoj liniji rafinacija suncokretovog ulja obuhvata nekoliko faza: neutralizaciju, vinterizaciju, koja obuhvata odvajanje voskova na separatoru i filtraciju, i nakon toga deodorizaciju. Za razliku od uobičajene tehnologije ne radi se operacija beljenja. Odvajanje voskova na separatoru podrazumeva dodatak rastvora natrijum hidroksida pre kristalizacije, kristalizaciju i odvajanje voskova i sapuna na separatoru i pranje zaostalih sapuna. Proces rafinacije počinje neutralizacijom sirovog suncokretovog ulja. Uklanjanje fosfolipida i slobodnih masnih kiselina iz sirovog ulja odvija se dodatkom određene količine 75%-nog rastvora fosforne kiseline i 15%-nog rastvora natrijum hidroksida pri temperaturi od 90 °C. Sapuni i fosfolipidi se odvajaju na samočišćenem separatoru. Zaostali sapuni u neutralnom ulju se dalje ne uklanjaju, pošto se naknadno u ulje dozira 15% rastvor natrijum hidroksida pre hlađenja u kristalizatorima. Potreban sadržaj sapuna u ulju pre kristalizacije je oko 3500 mg/kg. U kristalizatorima se ulje zadržava 10-12 h na temperaturi od 8 °C uz blago mešanje. Nakon toga ulje se šalje u sledeći kristalizator u kome se temperira na temperaturu od 14°C. Ulje se zatim dogreva na izmenjivaču toplote na 18 °C i upućuje na odvajanje voskova na separatoru. Sadržaj sapuna u ulju na ulazu separatora je

oko 3000-3500 mg/kg, a na izlazu oko 200-500 mg/kg. Ulje nakon separatora sadrži oko 100-300 mg/kg voskova. Dalje ulje ide na pranje demineralizovanom vodom temperature 75 °C, kako bi se uklonili zaostali sapuni iz ulja. Nakon toga ulje se suši u sušnici. Kako u ulju zaostane izvesna količina voskova, ulje se naknadno hladi na izmenjivaču toplote na 15 °C i upućuje na filtraciju na ramskim filterima. Kao filtraciono sredstvo koristi se filtraciono sredstvo na bazi celuloze. Ulje nakon odvajanja voskova i filtracije označava se kao polirano ulje. Polirano ulje odlazi u zadnju fazu procesa, odnosno deodorizaciju. Deodorizacija ulja se odvija u polukontinualnom deodorizatoru. Temperatura deodorizacije je 220 °C, a vakuum 5-7 mbara. U toku deodorizacije se uklanjaju sva nepoželjna isparljiva jedinjenja i vlaga. Deodorisano ulje se hladi na izmenjivaču toplote na 20 °C i šalje u magacin za jestiva ulja (Tehnička dokumentacija, 2013).

Cilj ovog rada je da se proveri kvalitet rafinisanog suncokretovog ulja i da se utvrdi kako kvalitet sirovog suncokretovog ulja i parametri procesa utiču na kvalitet rafinisanog suncokretovog ulja kao krajnjeg proizvoda dobijenog na proizvodnim linijama u AD “Dijamant” u Zrenjaninu pri uobičajenim uslovima rada.



Slika 1. Blok šema tehnološkog procesa rafinacije ulja u AD “Dijamant”
Figure 1. Block scheme of technological process of oil refining in AD “Dijamant”

MATERIJAL I METODE RADA

Kako bi se ispratio kvalitet ulja po fazama rafinacije, uzeti su uzorci sirovog, poliranog i deodorisanog suncokretovog ulja. Uzorci ulja su uzeti u onim vremenskim razmacima, koji odgovaraju vremenu zadržavanja istog ulja po fazama procesa. Od osnovnih karakteristika u uzorcima ulja analizirani su sadržaj vlage (SRPS ISO 662:2009), slobodnih masnih kiselina (SRPS ISO 660:2011), peroksidni broj (SRPS EN ISO 3960:2011), sadržaj fosfolipida (AOCS, 1986) voskova (Morrison, 1982) i "cold test" (AOCS, 1973). Za ispitivanje kvaliteta, oksidativnog stanja i održivosti primenjene su sledeće metode: sastav masnih kiselina (SRPS ISO 5508:2002), anisidinski broj (SRPS ISO 6885:2003), specifične apsorbancije i R-vrednost (SRPS EN ISO 3656:2008), Oven test i Rancimat test (Dimić i Turkulov, 2000), boja ulja je određena merenjem transparentije pri 455nm, ukupni karotenoidi (BSI, 1977), sadržaj tokoferola i tokotrienola (Paquot i sar., 1967) i sadržaj ukupnih fenola (Haiyan, 2007). Antioksidativna aktivnost ulja određena je spektrofotometrijskom metodom (Martinez i Maestri, 2008) u odnosu na stabilne slobodne DPPH• radikale. Boja ulja je merena na svakom uzorku u tri ponavljanja. CIE $L^*a^*b^*$ i CIE Y-xy koordinate boje (CIE, 1976) određene su korišćenjem Minolta Chroma Meter CR-400 (Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan) u D-65 osvetljenju, standardnim uglom zaklona od 2° i otvorom od 8 mm na mernoj glavi.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati svih analiza ispitivanja prikazani su u tabelama 1-4. Najpre u tabeli 1 je prikazan sastav masnih kiselina sirovog, poliranog i deodorisanog ulja, kao i jodni broj.

Sirovo suncokretovo ulje koje se prerađuje u A.D. "Dijamant" je po sastavu masnih kiselina linolnog tipa. Analizom rezultata u sva tri uzorka u tabeli 1 primećene su minimalne promene u sadržaju masnih kiselina tokom rafinacije. Iz tabele 1 se, takođe, vidi da u toku procesa rafinacije ulja na 220 °C ne dolazi do nastanka *trans* masnih kiselina, što je posebno značajno, budući da su one veoma nepoželjan sastojak u jestivim uljima (Nedić Grujin i Vujasinović, 2014). Dominantna masna kiselina je linolna kiselina sa sadržajem oko 58% od ukupnog sadržaja masnih kiselina, koja je poznata kao ω -6 esencijalna masna kiselina.

Tabela 1. Sastav masnih kiselina i jodni broj suncokretovog ulja

Table 1. Composition of fatty acids and iodine number in samples of sunflower oil

Masna kiselina (% m/m) Fatty acid (%w/w)	Sirovo ulje Crude oil	Polirano ulje Polished oil	Deodorisano ulje Deodorized oil
C8:0	nd	nd	nd
C10:0	nd	nd	nd
C12:0	nd	nd	0,64
C14:0	0,07	0,07	0,07
C16:0	6,56	6,31	6,35
C16:1	0,09	0,09	0,09
C17:0	nd	nd	0,05
C17:1	nd	nd	nd
C18:0	3,04	2,99	3,07
C18:1 <i>trans</i>	nd	nd	nd
C18:1 <i>cis</i>	30,77	31,38	30,79
C18:2 <i>trans</i>	nd	nd	nd
C18:2 <i>cis</i>	57,95	57,58	57,35
C18:3	0,08	0,07	0,07
C20:0	0,23	0,22	0,23
C20:1	0,17	0,17	0,17
C22:0	0,74	0,74	0,79
C22:1	nd	nd	0,03
C24:0	0,30	0,28	0,30
Jodni broj (gJ₂/100g)	127,26	127,12	126,23

* nd - nije detektovano

U tabeli 2 su prikazane promene određenih pokazatelja kvaliteta ulja tokom rafinacije.

Tabela 2. Promene osnovnih pokazatelja kvaliteta ulja tokom rafinacije

Table 2. Changes in basic parameters of quality during the refining process

Pokazatelj Characteristic	Sirovo ulje Crude oil	Polirano ulje Polished oil	Deodorisano ulje Deodorized oil
Vlaga (%)	0,2	0,08	0,02
Slobodne masne kiseline (% ol. kis.)	1,5	0,06	0,04
Peroksidni broj (mmol/kg)	3,93	5,21	0,00
Fosfatidi (mg/kg)	200	0,00	0,00
Voskovi (mg/kg)	1000	(-)*	(-)*

* cold test (-) označava negativan rezultat

U projektu rafinerije predviđen je standard za kvalitet sirovog ulja, u kome se navodi sadržaj slobodnih masnih kiselina do 2%, sadržaj vode i isparljivih komponenti do 0,3%, voskovi u sirovom ulju max. 0,3%, fosfolipidi 0,15-0,5% i jodni broj 120-135 (Tehnička dokumentacija, 2013). Rezultati analize prikazani u tabeli 2 su u predviđenim granicama kvaliteta za suncokretovo ulje. Sirovo ulje je proizvedeno iz semena suncokreta koje je skladišteno u silosima oko četiri meseca. Nakon prerade semena ulje je odležavalo oko dve nedelje u rezervoarima za skladištenje sirovog ulja. Veći sadržaj slobodnih masnih kiselina i peroksidnog broja u sirovom ulju je nastao zbog dužeg skladištenja semena i odležavanja ulja u rezervoarima. Pbr sirovog ulja je približno istih vrednosti sa rezultatima drugih autora (Bogdan i sar., 1985). Dužim odležavanjem sirovog ulja u

rezervoarima dolazi do sedimentacije voskova i fosfolipida, tako da je njihov sadržaj u uzorku koji ide na preradu redukovano. Iz rezultata se može zaključiti da se u procesu neutralizacije veoma efikasno uklanjaju, kako fosfolipidi, tako i slobodne masne kiseline iz sirovog ulja. Vlaga se uklanja sušenjem i deodorizacijom. Odvajanje voskova na separatoru i filteru obezbeđuje proizvod koji je zahtevanog kvaliteta, ulje je bistro i pokazuje negativan "cold test". Budući da se peroksidi kompletno razlažu u toku procesa deodorizacije i na izlazu iz dezoa ulje ima peroksidni broj 0, to potvrđuje efikasan rad deodorizatora. Deodorisano ulje je u skladu sa pravilnikom o kvalitetu jestivog rafinisanog ulja suncokreta (Pravilnik, 2006). U tabeli 3 su navedeni rezultati koji ukazuju na promene oksidativnog stanja i održivosti ulja tokom rafinacije.

Tabela 3. Promene oksidativnog stanja i održivosti ulja tokom rafinacije

Table 3. Changes in oxidative state and shelf life of oil during refining

Pokazatelj Characteristic	Sirovo ulje Crude oil	Polirano ulje Polished oil	Deodorisano ulje Deodorized oil
Anisidinski broj ($100 A_{350nm}^{1\%}$)	0,62	0,66	6,35
OV=2xPbr+Abr	8,48	11,08	6,63
$A_{232nm}^{1\%}$	4,26	4,61	4,48
$A_{272nm}^{1\%}$	0,39	0,32	0,44
R-vrednost	10,92	14,41	10,18
Održivost-Oven test			
- početni peroksidni broj (mmol/kg)	3,93	5,21	0,14
- peroksidni broj nakon 96h (mmol/kg)	30,83	35,12	8,06
Rancimat test, Indukcioni period pri 110 °C (h)	4,2	3,7	4,6

Zanimljivi su rezultati analize oksidativne stabilnosti ulja po fazama procesa iz tabele 3. Peroksidni broj u sirovom ulju je 3,93 mmol/kg i poreklom je iz semena, a povećava se tokom prerade i skladištenja. Anisidinski broj sirovog ulja je 0,62, što ukazuje na početak razgradnje hidroperoksida pod uticajem povišenih temperatura prilikom prerade semena, kao i produženim skladištenjem. Vrednosti peroksidnog, anisidinskog broja i ukupne oksidativne vrednosti u poliranom ulju su znatno veće nego u sirovom ulju. Slične rezultate su dobili i Bogdan i sar. (1985) koji su takođe ispitivali promene oksidativnog stanja ulja po fazama procesa rafinacije, a najveće oksidaciono stanje je bilo nakon doziranja rastvora natrijum hidroksida. Sirovo ulje je u procesu neutralizacije, odvajanja voskova i filtracije izloženo povišenim temperaturama, reaguje sa rastvorom natrijum hidroksida koje je jako oksidaciono sredstvo, ide na

pranje toplom vodom i sušenje u vakuum sušnici.

Takođe u nekim radovima je utvrđen porast peroksidnog broja tokom filtracije ulja zbog mešanja ulja sa filtracionim sredstvom i izloženosti vazduhu (Ergönül i Nergiz, 2015). Sve ovo utiče na ukupnu oksidativnu vrednost koja dostiže 11,08. U sledećoj fazi procesa rafinacije, deodorizaciji, pod uticajem visokih temperatura i vakuuma, hidroperoksidi se razlažu a anisidinski broj raste. Ukupna oksidaciona vrednost na kraju procesa deodorizacije je 6,63 što je veoma dobar rezultat za rafinisano suncokretovo ulje. Drugi pokazatelj za oksidativno stanje ulja je R vrednost. Ona se može prikazati kao pokazatelj kvaliteta zato što ulje ne podleže procesu beljenja. R vrednost se dobija odnosom apsorbancije ulja na 232 nm i apsorbancije ulja na 272 nm. Hidroperoksidi linolne kiseline i konjugovani dieni pokazuju apsorpcioni maksimum na 232 nm.

Sekundarni produkti oksidacije, kao i konjugovani trieni pokazuju apsorpcioni maksimum na 272 nm. Kvalitetno ulje suncokreta ne bi smelo da ima apsorpciju na 272 nm veću od 0,5, a R vrednost mora biti min 8 (Dimić i Turkulov, 2000). Iz rezultata se vidi da ulje zadovoljava parametre za kvalitetno ulje suncokreta. Sledeći pokazatelj za održivost ulja je Oven test. U uzorcima ulja, nakon četiri dana došlo je do uvećanja peroksidnog broja srazmerno početnom peroksidnom broju. Tako da na kraju testa sirovo suncokretovo ulje ima peroksid 30,83, polirano najveći 35,12 i deodorisano najmanji 8,06. Vrednost peroksidnog broja za deodorisano ulje je ispod 10, što znači da je ulje veoma dobre održivosti, s obzirom na to da ulje ima preko 80% nezasićenih masnih kiselina (Turkulov i sar., 1989). Rancimat test je još jedan od pokazatelja održivosti ulja. Test se bazira na ubrzanom kvarenju pri povišenim temperaturama i prođuvavanju vazduha kroz uzorak, pri čemu se indukcioni period određuje na osnovu količine izdvojenih nižemolekularnih isparljivih kiselina. Što je indukcioni period duži, znači da ulje ima bolju održivost (Dimić i Turkulov, 2000). Rancimat test je rađen na 110 °C. Za sirovo suncokretovo ulje indukcioni period je 4,2 h, za polirano ulje 3,7 h, a za deodorisano 4,6 h. I iz ovih podataka se vidi da polirano ulje ima najmanju održivost, a rafinisano ulje najveću, što se i očekivalo prema prethodnim rezultatima analiza. U poređenju sa drugim autorima, ova vrednost je u očekivanom opsegu za rafinisano ulje dobre održivosti (De Leonardis i sar., 2003).

Rezultati prikazani u tabeli 4 ukazuju na promene boje i nutritivnog kvaliteta ulja suncokreta tokom rafinacije.

Tabela 4. Promene boje i nutritivnog kvaliteta suncokretovog ulja tokom rafinacije

Table 4. Changes in color and nutritive quality of sunflower oil during refining

Pokazatelj Characteristic	Sirovo ulje Crude oil	Polirano ulje Polished oil	Deodorisano ulje Deodorized oil
Boja (% transparen- cencije, 455nm)	34,05	54,73	93,91
Ukupni karotenoidi (mg/kg)	8,16	3,91	0,4
Tokoferoli i tokotrienoli (mg/kg)	604	554	633
Fenoli (mg/kg)	5,27	4,14	2,3
DPPH (1/g)	44,86	43,43	38,67

Tokom rafinacije neminovno dolazi do promene boje ulja, što se može videti iz prikazanih rezultata u tabeli 4. Pigmenti se uklanjaju u procesu neutralizacije, delovanjem rastvora natrijum hidroksida i u toku deodorizacije, gde dolazi do termičkog razlaganja pigmenata, pre svega karotenoida. U A.D. "Dijamant" posle procesa neutralizacije se ne vrši beljenje ulja primenom aktivne zemlje. Kod rafinisanih ulja kao uslov za senzorni kvalitet, sa aspekta boje, zakonski propisi nisu definisani, već se traži da je boja svojstvena proizvodu, što obično podrazumeva svetlo žute nijanse (Dimić i Turkulov, 2000). Boja u uzorcima je određivana merenjem transparentije na spektrofotometru na 455 nm. Sirovo ulje ima najmanju transparentiju 34,05%, polirano 54,73%, a deodorisano 93,91%. Primetan je i veliki gubitak pigmenata tokom procesa deodorizacije. U poređenju sa drugim autorima (Bogdan i sar., 1985), naši uzorci ulja imaju veću transparentiju, odnosno svetliju boju u svim fazama procesa rafinacije. Paralelno sa transparentijom, praćen je sadržaj karotenoida u uzorcima. Primećen je isti efekat rafinacije na sadržaj karotenoida kao i u slučaju transparentije. Sirovo ulje sadrži 8,16 mg/kg karotenoida, zatim polirano duplo manje 3,91 mg/kg i najmanje sadrži deodorisano ulje, svega 0,4 mg/kg karotenoida. Paralelno s ovim ispitivanjima urađena je i analiza sadržaja ukupnih tokoferola i tokotrienola. Obzirom na izuzetno važna vitaminska i antioksidativna svojstva tokoferola, poznavanje njihovog sadržaja u ulju je od izuzetne važnosti. Sadržaj tokoferola u sirovom ulju je 604 mg/kg, u poliranom nešto manje i iznosi 554 mg/kg, a u deodorisanom ulju 633 mg/kg. Sadržaj tokoferola je u uobičajenim granicama za suncokretovo ulje (Dimić i Turkulov, 2000). U poliranom ulju sadržaj tokoferola je nešto smanjen, najverovatnije zbog reakcije tokoferola sa fosfornom kiselinom i natrijum hidroksidom u procesu neutralizacije. U toku deodorizacije dolazi do toplotne aktivacije tokoferola, poznatog ali do sada nerazjašnjenog fenomena koji se javlja tokom rafinacije (Bogdan i sar., 1985). Smatra se da na 1 g linolne kiseline treba unositi u organizam najmanje 0,79 mg vitamina E (α -tokoferola) (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980). Tokoferoli kao antioksidansi čuvaju dvostruke veze u masnim kiselinama od oksidacije. Ovde posebno treba istaći prednost suncokretovog ulja koje ima visok sadržaj esencijalnih masnih kiselina, a pri tom sadrži 50-70 mg vitamina E. Upoređujući sadržaj linolne kiseline u našem uzorku deodorisanog ulja i sadržaj tokoferola i tokotrienola dobijamo odnos 1,1 mg tokoferola i tokotrienola na 1 g linolne kiseline. Takođe urađena je i analiza sadržaja ukupnih

fenolnih jedinjenja u uzorcima. Vidi se tendencija opadanja sadržaja fenola od sirovog ka rafinisanom ulju. Dobijene vrednosti sadržaja fenola su veoma skromne u odnosu na neka druga ulja koja su bogata fenolima, npr. maslinovo ulje (Esalami i sar., 2015). Poznato je, međutim, da je seme suncokreta bogato fenolima, sadrži oko 1 do 3 g na 100 g semena. Najzastupljenije fenolno jedinjenje je hlorogenska kiselina (CGA), zatim kafena kiselina, dok su ostale prisutne u manjim količinama. Pošto u materijalu koje ide na presovanje ima malo ljuske, a fenoli se nalaze u ljusci, u sirovom ulju fenoli se nalaze u malim količinama. Fenoli su poznati prirodni antioksidansi ali su nerastvorni u ulju. Neki autori su pokušali naknadno dodavanje ekstrahovanih fenola iz ljuske u ulje radi produženja oksidativne stabilnosti (De Leonardis i sar., 2003).

Antioksidansi su supstance koje, prisutne u malim količinama u odnosu na supstrat podložan oksidaciji (lipidi, proteini, ugljeni hidrati, DNK), inhibiraju ili potpuno sprečavaju njihovu oksidaciju. Brojna istraživanja su pokazala da izmerena antioksidativna aktivnost zavisi do metode koja se primenjuje. Većina metoda za određivanje antioksidativne aktivnosti se karakteriše sposobnošću testirane supstance ili produkta da hvata slobodne radikale. Potrebno je naglasiti da postoji razlika između termina „antiradikalna“ i „antioksidativna“ aktivnost i da se oni ne moraju podudarati. Antiradikalnu aktivnost karakteriše sposobnost jedinjenja da reaguju sa slobodnim radikalima (u reakciji jednog slobodnog radikala), dok antioksidativna aktivnost predstavlja sposobnost da se inhibira proces oksidacije (što, bar kada su lipidi u pitanju, podrazumeva skup različitih reakcija). Shodno tome, svi test sistemi koriste stabilne slobodne radikale (npr. DPPH•) i daju informacije o antiradikalnoj aktivnosti (Tirzitis i Bartosz, 2010).

DPPH test je najrasprostranjenija metoda za ispitivanje antiradikalne aktivnosti. Prvi put je ova metoda opisana 1958. godine (Blois, 1958), a kasnije je modifikovana od strane brojnih istraživača (Krishnaiah i sar., 2011). PubMed baza podataka pokazuje da je DPPH test od 1969. godine bio uključen u više od 850 istraživanja (Tirzitis i Bartosz, 2010). Ova metoda se bazira na redukciji rastvora obojenih stabilnih slobodnih radikala DPPH nekim redukcionim sredstvom (Shivaprasad i sar., 2005). Slobodni radikal DPPH• sa nesparenim elektronom ima maksimum apsorpcije na 517 nm (ljubičasta boja). Kada antioksidans reaguje sa DPPH•, u prisustvu vodonika kao donora elektrona, ovaj radikal se redukuje u DPPHH i posledica toga je apsorpcija na

manjim talasnim dužinama nego DPPH•. Pri tom dolazi do obezbojavanja (žuta boja), što je proporcionalno prisutnim elektronima: veći stepen obezbojavanja označava veću redukcionu sposobnost. Kada se rastvor DPPH pomeša sa supstancom koja je donor vodonikovog atoma, povećava se količina redukovanog oblika (difenilpikrilhidrazil – nije radikal) i gubi se njegova ljubičasta boja (mada se očekuje da postoji preostala žuta boja koja potiče od pikrilgrupe koja je još uvek prisutna) (Patel i Patel, 2011). Ova aktivnost se izražava kao efektivna koncentracija (EC50) ili inhibitorna koncentracija (IC50) (Shivaprasad i sar., 2005) – koncentracija jedinjenja koja redukuje apsorbciju DPPH rastvora za 50% (Tirzitis i Bartosz, 2010).

Iz rezultata istraživanja na uzorcima sirovog, poliranog i deodorisanog ulja može se zaključiti da se procesom rafinacije DPPH aktivnost smanjuje od sirovog ka rafinisanom suncokretovom ulju. Smanjenje DPPH aktivnosti je proporcionalno smanjenju sadržaja fenola u uzorcima a delimično i smanjenju sadržaja tokoferola i tokotrienola u istim.

Tabela 5. Karakteristike boje suncokretovog ulja tokom rafinacije

Table 5. Colour characteristics of sunflower oil during refining

Pokazatelj Characteristic	Sirovo ulje Crude oil	Polirano ulje Polished oil	Deodorisano ulje Deodorized oil
Dominantna talasna dužina (nm)	574,51	572,71	569,81
Svetloća ili sjajnost, L (%)	24,49	26,06	25,67
Udeo crvene (+) i zelene (-) boje, a	-0,93	-1,72	-0,96
Udeo žute (+) i plave(-) boje, b	9,56	8,49	2,42
Ugao boje, h°	95,54	101,47	111,51

U tabeli 5 prikazani su rezultati merenja boje sirovog, poliranog i rafinisanog suncokretovog ulja aparatom Minolta, podešenim za spektar boja u CIE Lab* sistemu. Kod ovog sistema osnovne vrednosti boje su kordinate a*, b* i L*, koje se izračunavaju iz trihromatskih vrednosti X, Y, Z. Kod CIE LAB sistema izračunava se i ugao boje h (Zaćiri, 1996). L* vrednost prema navedenoj metodi predstavlja

svetloću boje uzorka s tim da je za veće vrednosti L^* uzorak svetliji. a^* vrednost je mera intenziteta crvene boje za svoje pozitivne vrednosti, a za negativne vrednosti a^* je mera intenziteta zelene boje. b^* vrednost predstavlja meru intenziteta žute boje za pozitivne vrednosti dok je za negativne vrednosti mera intenziteta plave boje uzorka. Iz rezultata prikazanih u tabeli 5 može se zaključiti da se boje sirovog, poliranog i deodorisanog ulja nalaze na samom prelazu talasnih dužina monohromatske svetlosti između zelenog i žutog spektra, s tim da su talasne dužine sirovog i poliranog ulja bliže žutoj svetlosti a deodorisanog bliže zelenoj svetlosti. Ugao boje h se izračunava formulom $\arctg b^*/a^*$ i preko njega se takodje vidi da je boja uzoraka na prelazu žute i zelene svetlosti. Prema veličini a^* , koja za ove uzorke predstavlja meru zelenog tona, vidi se da polirano i deodorisano ulje imaju jače izražen zeleni ton od uzorka sirovog ulja dok prema veličini b^* , koja predstavlja meru žutog tona, vidi se da njena vrednost opada od sirovog ka deodorisanom ulju što odgovara i dobijenim vrednostima za ugao boje h . Iz rezultata za svetloću boje vidi se nešto veća svetloća deodorisanog ulja u odnosu na sirovo ulje. Unošenjem koordinata x i y u dijagram hromatičnosti sva tri uzorka dobijaju se tačke koje se nalaze u žuto-zelenoj oblasti boje, blizu tačke koja predstavlja izvor bele svetlosti.

ZAKLJUČAK

Rafinacijom sirovog suncokretovog ulja u A.D. "Dijamant" dobija se rafinisano suncokretovo ulje koje je veoma dobrog kvaliteta. Ovo je obezbeđeno dobrom kvalitetom ulazne sirovine, dobro vođenim tehnološkim procesom prerade i samim nutritivnim karakteristikama koje suncokretovo ulje poseduje. Analizom parametara procesa i dobijenih rezultata uzoraka suncokretovog ulja, može se zaključiti da tokom rafinacije ulja u pojedinim fazama rafinacije dolazi do povećanja oksidativnog stanja ulja pod uticajem temperature i materija koje dolaze u kontakt sa uljem, ali se proces rafinacije vodi tako da se uklone sve nepoželjne komponente. Ulje nakon rafinacije ima veoma dobre senzorske osobine i održivost. Sadržaj fenola je skromniji, kako u samoj sirovini, tako i u rafinisanom ulju, što je i karakteristično za suncokretovo ulje. Primećen je veći gubitak karotenoida koji su veoma osetljivi na višim temperaturama, dok je sadržaj tokoferola ostao na istom nivou. Veoma veliki nutritivni značaj se pripisuje sadržaju tokoferola i linolne kiseline u suncokretovom ulju. Ulje suncokreta ima optimalan sadržaj i međusobni

odnos ova dva važna nutritivna sastojka, stoga ima posebno mesto u savremenoj ishrani.

LITERATURA

1. AOCS Cc 11-53 (1973). Cold test of Vegetable Oils, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists', Champaign, IL.
2. AOCS (1986). Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists'. Phospholipids in Vegetable Oil, Ca 19-86, Champaign, IL.
3. Blois, M.S., 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*.29:1199-1200.
4. Bogdan, V., Đurđev S., Karlović Đ., Turkulov J., Dimić E. (1985). Promene kvaliteta ulja tokom rafinacije. *Uljarstvo*, 22: 248-252.
5. BSI (1977), Methods of analysis of fats and fatty oils. Other methods. Determination of carotene in vegetable oils. *British Standards Illustrations*, London (BS 684-2.20).
6. CIE (1976). International commission on illumination, Colorimetry: Official recommendation of the International commission on illumination. Publication CIE No. (E-1.31) Bureau Central de la CIE, Paris, France.
7. 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.
8. Dijkstra, A. J., Segers J. C. (2007). Production and refining of oils and fats. In *The Lipid Handbook*. Editors: D. F. Gunstone, J. L. Harwood, A. J. Dijkstra, 3rd edn., CRC Press, Taylor and Francis group, Boca Raton, FL., pp. 143-262.
9. Dimić, E., Turkulov J. (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
10. Ergönül, P.G., Nergiz C. (2015), The effect of different filter aid materials and winterization periods on the oxidative stability of sunflower and corn oils, *CyTA*, 13 (2): 174-180.
11. Esalami, S.M.A., Rabrenović B., Dimić E., Premović T., Vujasinović, V. (2015). Some aspects of chemical and nutritive quality of olive oils originating from Libya. XI Simpozijum »Savremene tehnologije i privredni razvoj«, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, 23 i 24. oktobar 2015., Zbornik izvoda radova, p. 57.
12. Farr, W. (2000). Refining of fats and oils. In *Introduction to Fats and Oils Technology*. Editors: R.D. O'Brien, W.E Farr and P.J. Wan. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA, pp. 136-158.
13. 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.
14. Hamm, W., Hamilton, R. J. (2000). *Edible oil processing*. England: Sheffield Academic Press.
15. Krishnaiah, D., Sarbatly R., Nithyanandam R. (2011). A review of the antioxidant potential of medicinal plant species. *Food and Bioproducts Processing*, 89, 217-233.
16. Martinez, M., Maestri D. (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 1183-1189.
17. Morrison, W. H. (1982). Rapid Determination of Wax in Sunflower. Seed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59: 284
18. Nedić Grujin, K., Vujašinović V. (2014). *Trans masne kiseline u hrani*. *Uljarstvo*, 45 (1): 47-59.
19. Oštrić Matijašević, B., Turkulov J. (1980). *Tehnologija ulja i masti I deo*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
20. Paquot, C., J. Mercier, D. Lefort, A. Mathieu, R. Perron (1967). *Metode analize lipida*, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, pp. 175-179.
21. Patel, R.M., Patel N.J. (2011). In vitro antioxidant activity of coumarin compounds by DPPH, Super oxide and nitric oxide free radical scavenging methods. *Journal of Advanced Pharmacy Education and Research*, 1, 52-68.
22. 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. 23/2006 i »Sl. glasnik RS«, br. 43/2013 - dr. pravilnik.
23. Shivaprasad, H.N., Mohan, S., Kharya, M.D., Shiradkar, M.R., Lakshman, K. (2005). In-Vitro Models For Antioxidant Activity Evaluation: A Review. *Pharmaceutical Reviews*, 3(4).
24. Tehnička dokumentacija rafinerije ulja AD Dija-mant (2013).
25. Tirzitis, G., Bartosz G. (2010). Determination of antiradical and antioxidant activity: basic principles and new insights. *Acta Biochimica Polonica*, 57(1): 139-142.
26. Turkulov, J., Dimić, E., Karlović, D., Vukša, V. (1986). The effect of temperature and wax content on the appearance of turbidity in sunflowerseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(10): 1360-1363.
27. Turkulov J., Karlović Đ., Dimić E., Mandić Ž. (1989). Kvalitet jestivih ulja na bazi održivosti, *Zbornik radova sa Savetovanja o unapređenju uljarstva Jugoslavije*, Mlini, pp. 348-360.
28. Zečiri, N. (1996). Definisanje boje jestivih nerafinisanih ulja. *Diplomski rad*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, pp. 20-21.
29. Dijkstra, A. J., Segers J. C. (2007). Production and refining of oils and fats. In *The Lipid Hand-*
- book. Editors: D. F. Gunstone, J. L. Harwood, A. J. Dijkstra, 3rd edn., CRC Press, Taylor and Francis group, Boca Raton, FL., pp. 143-262.

UTICAJ MESTA UZGOJA NA SPECIFIČNU I ZAPREMINSKU MASU SEMENA NS HIBRIDA SUNCOKRETA

Tamara Đ. Premović, Etelka B. Dimić, Aleksandar A. Takači, Zoran M. Milićević

U radu je analiziran uticaj mesta uzgoja na specifičnu i litarsku masu semena deset hibrida suncokreta, NS-H-111, NS-H-45, Rimi, Bačvanin, Velja, Krajišnik, Olivko, Somborac, Sremac i Šumadinac. Hibridi su gajeni pri istim agrotehničkim uslovima na sedam lokaliteta: R. Šančevi, Kikinda, Subotica, Sombor, Zrenjanin, Pančevo i Zaječar. Ustanovljeno je da su najbolji rezultati za specifičnu masu semena analiziranih hibrida postignuti na lokalitetima: Zrenjanin, Zaječar, Pančevo i R. Šančevi. U pogledu specifične mase najboljim su se pokazali hibridi: NS-H-111 (0,65-0,76 g/cm³), Somborac (0,61-0,75 g/cm³), Bačvanin (0,65-0,76 g/cm³) i Šumadinac (0,65-0,73 g/cm³). Utvrđeno je, takođe, da su ispitivani hibridi imali najveću vrednost litarske mase semena, takođe na lokalitetima Zrenjanin (0,40-0,45 kg/dm³), Zaječar (0,39-0,46 kg/dm³), R. Šančevi (0,38-0,43 kg/dm³) i Pančevo (0,38-0,44 kg/dm³). U vrednosti litarske mase semena nije bilo statistički značajnih razlika između ispitivanih hibrida, a prosečna vrednost ovog parametra u svim ispitivanim uzorcima iznosila je 0,39 kg/dm³. Ustanovljeno je da su najbolji hibridi u pogledu vrednosti litarske mase Somborac, NS-H-111 i Krajišnik, čija je prosečna vrednost iznosila oko 0,405 kg/dm³, odnosno kretala se u intervalima, respektivno, 0,34-0,45 kg/dm³; 0,35-0,46 kg/dm³ i 0,36-0,45 kg/dm³. Nasuprot njima, hibrid Rimi karakteriše najniža vrednost litarske mase, koja je u proseku iznosila 0,38 kg/dm³. Određen je i relativan značaj uticaja lokaliteta na vrednost specifične mase i litarske mase semena analiziranih hibrida, koji je veći od uticaja hibrida i to, respektivno, 1,58 i 14 puta. Ustanovljeno je i postojanje jake linearne međuzavisnosti između specifične i zapreminske mase semena analiziranih hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima ($R^2=0,7828$).

Ključne reči: seme suncokreta, mesto uzgoja, hibrid, specifična masa, litarska masa

INFLUENCE OF GROWTH LOCATION ON THE SPECIFIC AND LITRE MASS OF NS SUNFLOWER HYBRIDS

In this paper the influence of growth location on the specific and litre mass of seed of ten hybrid sunflower, NS-H-111, NS-H-45, Rimi, Bačvanin, Velja, Krajišnik, Olivko, Somborac, Sremac and Šumadinac is analyzed. The hybrids were grown under the same agro-technical conditions at seven locations: R. Šančevi, Kikinda, Subotica, Sombor, Zrenjanin, Pančevo and Zaječar. It has been established that the best results for a specific mass of seeds analyzed hybrids are achieved at the following locations: Zrenjanin, Zaječar, Pančevo and R. Šančevi. In terms of specific mass the best results were obtained for the hybrids NS-H-111 (0,65-0,76 g/cm³), Somborac (0,61-0,75 g/cm³), Bačvanin (0,65-0,76 g/cm³) and Šumadinac (0,65-0,73 g/cm³). It was also found that the tested hybrids had the greatest value of liter mass of seed, also in locations Zrenjanin (0,40-0,45 kg/dm³), Zaječar (0,39-0,46 kg/dm³), R. Šančevi (0,38-0,43 kg/dm³) and Pančevo (0,38-0,44 kg/dm³). There were no statistically significant differences observed in the value of liter mass of seed between analyzed hybrids, and the average value of this parameter in all samples was 0,39 kg/dm³. It was found that the best hybrids in terms of the value of liter mass was Somborac, NS-H-111 and Krajišnik, whose average value was around 0,405 kg/dm³ or ranged respectively, 0,34-0,45 kg/dm³; 0,35-0,46 kg/dm³ and 0,36-0,45 kg/dm³. On the other hand, Rimi hybrid is characterized by the lowest value of liter mass, which averaged was 0,38 kg/dm³. The importance of the growing location on the value of the specific mass and liter mass of seed of analyzed hybrids was also determined, and it is larger than the importance of hybrid, respectively, 1,58 and 14 times. It was established that there is a strong linear interdependence between specific and litre mass of seed of analyzed sunflower hybrids grown on different locations ($R^2=0,7828$).

Dr Tamara Đ. Premović, e-mail: tamara.premovic@gmail.com, prof. dr Etelka B. Dimić, prof. dr Aleksandar A. Takači, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21 000 Novi Sad, Srbija. Prof. dr Zoran M. Milićević, Ekonomski fakultet u Prištini, Kolašinska 156, 38 220 Kosovska Mitrovica, Srbija.

Key words: sunflower seed, location, hybrid, specific mass, litre mass

UVOD

Suncokret (*Helianthus annuus* L.), zajedno sa sojom i uljanom repicom, spada u najvažnije uljane kulture u svetu, dok je u našoj zemlji suncokret osnovna kultura za proizvodnju jestivih ulja (Marinković i sar., 2003; Hladni i sar., 2007, 2009).

Najznačajniji proizvod semena suncokreta je visokokvalitetno ulje i sačma, koje imaju veliku upotrebnu vrednost.

U potrošnji jestivih ulja, osim rafiniranih, danas se sve veća pažnja posvećuje i hladno presovanom ulju suncokreta, koje stiče važnu ulogu u ishrani ljudi i polako osvaja tržišta Evrope i sveta, čak i u onim područjima gde se po tradiciji primat davao maslinovom ulju (De Leonardis i sar., 2001; Dimić, 2005; Bendini i sar., 2011). Ulje suncokreta ima visoku biološko-nutritivnu vrednost, budući da veoma povoljno utiče na rad srca i krvnih sudova (Škorić i sar., 2000; Lepšanović i Lepšanović, 2000), kao i na očuvanje i unapređenje opšteg zdravstvenog statusa organizma. Aterogeni indeks suncokretovog ulja je 7,00, za razliku od svinjske masti kod koje ova vrednost iznosi 28,45 (Lepšanović i Lepšanović, 1995). U prehrambenoj industriji, kao i u neposrednoj primeni, pored ulja, sve je šira primena i oljuštenog i neoljuštenog semena suncokreta. Oljuštena jezgra mogu da se koriste pržena, nepržena, soljena, nesoljena, sa dodatkom raznih začina kao i za pripremanje preko 100 različitih prehrambenih proizvoda (npr.: specijalnih vrsta hleba, kolača, sladoleda, čokolada, namaza i dr.) (Hladni i sar., 2009; Dimić i sar., 2013).

Sve veća potražnja i potrošnja proizvoda na bazi suncokreta, zahteva sve veću proizvodnju semena, odgovarajućeg kvaliteta. Kontinuirani rad na stvaranju novih unapređenih hibrida značajan je kako za oplemenjivače, tako i za proizvođače suncokreta (Miklič i sar., 2009; Hladni i sar., 2009). Naučni Institut za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu, u Zavodu za uljane kulture, kroz višegodišnji oplemenjivački rad stvorio je hibride suncokreta, koji su svrstani u priznate vodeće hibride i uspešno se gaje u više zemalja. Stvaranjem novih NS hibrida suncokreta za različite namene i uslove proizvodnje dobija se kvalitetnija sirovina za potrebe uljarske i prehrambene industrije. Stvaraju se novi NS hibridi poboljšanog kvaliteta i tehničko-tehnoloških svojstava, u odnosu na postojeće hibride na tržištu za koje se očekuje da posle priznavanja u Srbiji i inostranstvu, postanu predmet interesovanja kako proizvođača, tako i prerađivačke industrije (Hladni i sar., 2009).

U procesu oplemenjivanja suncokreta, novi hi-

bridi se testiraju u više sredina u cilju izbora i preporuke proizvođačima za određenu sredinu (Balalić i sar., 2007). Na efikasnost i ekonomičnost čuvanja i prerade semena, a time i na kvalitet dobijenog ulja, pored osnovnih parametara kvaliteta, u velikoj meri utičaj ispoljavaju i tehnološke karakteristike semena, među kojima specifična i zapreminska, odnosno, litarska masa zauzima značajno mesto. Zbog toga je u ovom radu, izvršena analiza uticaja mesta uzgoja na specifičnu i litarsku masu semena 10 hibrida suncokreta, gajenih na sedam različitih lokaliteta.

MATERIJAL I METODE

Za sprovedeno ispitivanje korišćeno je deset visokouljnih hibrida suncokreta namenjenih za industrijsku preradu, gajenih na sedam različitih lokaliteta u isto vreme i pri istim agro-tehničkim uslovima. Uzorci semena uzeti su neposredno posle žetve i osušeni su prirodno do ravnotežne vlage, koja se kretala u intervalu od oko 6 do 8% (Premović i sar., 2014).

Ispitivani su sledeći hibridi: NS-H-111, NS-H-45, Rimi, Bačvanin, Velja, Krajišnik, Olivko, Somborac, Sremac, Šumadinac, na lokalitetima: R. Šančevi, Kikinda, Subotica, Sombor, Zrenjanin, Pančevo, Zaječar.

Specifična masa semena predstavlja masu čistog semena u određenoj zapremini, a najčešće se izražava u g/cm³. Specifična masa semena suncokreta određena je po metodi ВНИИЖ-а (Ржехин и Сергеев, 1965).

Litarska masa semena predstavlja masu semena u zapremini od litre. Za određivanje litarske mase semena korišćena je rutinska metoda (Karlović i Andrić, 1996), pri čemu su merenja vršena pomoću Šoperove (Schopper) vage.

Relativan značaj uticaja lokaliteta (R_A) i hibrida (R_B) na specifičnu masu i na litarsku masu semena suncokreta, određen je matematičkim putem, pomoću izraza (Stojković, 2001):

$$R_A = (S_A - (m-1) \cdot V_R) / (S_T - V_R)$$

$$R_B = (S_B - (s-1) \cdot V_R) / (S_T - V_R), \text{ gde su:}$$

- S_A , faktorijalna disperzija u odnosu na ispitivane lokalitete,
- S_B , faktorijalna disperzija u odnosu na analizirane hibride,
- S_T , totalna disperzija,
- V_R , ocena rezidualne varijanse koja se

$$V_R = \frac{S_R}{(m-1)(s-1)},$$

izračunava iz relacije:

- S_R , rezidualna disperzija koja se izračunava iz relacije: $S_R = S_T - S_A - S_B$
- m, broj ispitivanih lokaliteta,
- s, broj analiziranih hibrida.

Statistička obrada rezultata ispitivanja izvršena je metodom analize varijanse dva faktora varijabiliteta. Za analizu razlika aritmetičkih sredina korišćen je Tukey test (Hadživuković, 1991; Stojković, 2001). Računska obrada rezultata izvršena je programom *Microsoft Excel*.

REZULTATI I DISKUSIJA

Specifična masa semena suncokreta je važan tehnološki pokazatelj, budući da neposredno ukazuje na kvalitet semena. Veća specifična masa znači veći udeo jezgra i potencijalno veći sadržaj ulja. Osim toga, ovaj pokazatelj je u korelaciji i sa efektom sušenja semena (Turkulov i Dimić, 1985). Specifična masa semena analiziranih hibrida suncokreta gajenih na ispitivanim lokacijama, prikazana u tabeli 1, u proseku iznosi 0,68 g/cm³. Analizom je utvrđeno postojanje statistički značajne razlike u

specifičnoj masi semena u odnosu na lokalitet i u odnosu na hibrid ($p < 0,01$) (tabela 1 i 2).

Na lokalitetu Zrenjanin ispitivane hibride karakteriše najveća prosečna vrednost specifične mase, koja iznosi 0,71 g/cm³ (a), dok je na lokalitetu Zaječar prosečna vrednost ovog parametra tek nešto manja, 0,70 g/cm³ (ab). Stoga i ne čudi podatak da 6 od 10 ispitivanih hibrida najveću vrednost specifične mase ima upravo na području Zaječar, a 4 ispitivana hibrida na području Zrenjanin. Po prosečnoj vrednosti specifične mase potom slede lokalitet Pančevo, 0,68 g/cm³ (abc), pa R. Šančevi, 0,675 g/cm³ (abc), na kojem jedan hibrid (NS-H-45) ima maksimalnu vrednost ovog parametra kvaliteta, jednaku kao na lokalitetu Zaječar (0,69 g/cm³). Na lokalitetu Sombor prosečna vrednost specifične mase iznosi 0,67 g/cm³ (bc), a najmanje prosečne vrednosti ovog parametra zabeležene su na lokalitetu Kikinda (0,65 g/cm³) (c) i Subotica (0,64 g/cm³) (c). Polovina od ispitivanih hibrida najmanju specifičnu masu ima na području Kikinda (NS-H-111, NS-H-45, Rimi, Sremac i Šumadinac), a druga polovina, preostalih 5 hibrida, na području Subotica (Bačvanin, Velja, Krajišnik, Olivko i Somborac).

Tabela 1. Specifična masa (g/cm³) semena analiziranih NS hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima¹

Table 1. Specific mass (g/cm³) of seed of analysed NS sunflower hybrids grown at different locations¹

LOKALITET/ HIBRID	R.Šančevi ^{*abc}	Kikinda ^c	Subotica ^c	Sombor ^{bc}	Zrenjanin ^a	Pančevo ^{abc}	Zaječar ^{ab}
NS-H-111 ^{**A}	0,70	0,65	0,71	0,70	0,74	0,69	0,76
NS-H-45 ^{CD}	0,69	0,60	0,67	0,66	0,67	0,66	0,69
Rimi ^D	0,65	0,63	0,64	0,64	0,68	0,65	0,66
Bačvanin ^{ABC}	0,70	0,68	0,65	0,67	0,76	0,70	0,68
Velja ^D	0,66	0,70	0,59	0,64	0,68	0,65	0,67
Krajišnik ^{BCD}	0,66	0,67	0,62	0,66	0,72	0,68	0,73
Olivko ^{CD}	0,68	0,64	0,63	0,67	0,70	0,68	0,70
Somborac ^{AB}	0,72	0,68	0,61	0,70	0,74	0,73	0,75
Sremac ^D	0,63	0,63	0,65	0,65	0,69	0,65	0,70
Šumadinac ^{ABCD}	0,66	0,65	0,67	0,67	0,73	0,68	0,69

¹Rezultati predstavljaju srednju vrednost 3 određivanja

*Različita slova ^{a, b, c} označavaju statistički značajne razlike ($p < 0,01$) između ispitivanih lokaliteta

**Različita slova ^{A, B, C, D} označavaju statistički značajne razlike ($p < 0,01$) između analiziranih hibrida

Tabela 2. Analiza varijanse dva faktora varijabiliteta specifične mase semena
Table 2. Variant analysis of two variable factors of specific mass of seed

Suma kvadrata odstupanja	Broj stepeni slobode	Ocena varijanse	Odnos varijanse (F_0)	Tablična vrednost (F)
$S_A=0,0361$	$r_1=7-1=6$	$V_A=0,006013$	$F_{0(A)} = 11,316$	$F_{(0,01;6;54)} = 3,156$
$S_B=0,0256$	$r_2=10-1=9$	$V_B=0,00284$	$F_{0(B)} = 5,3437$	$F_{(0,01;9;54)} = 2,755$
$S_R=0,0287$	$r_3=(10-1)(7-1)$	$V_R=0,000531$	–	–
$S_T=0,0903$	$r=70-1=69$	–	–	–

Analizom dobijenih rezultata (tabela 1) se takođe vidi da se vrednosti specifične mase semena ispitivanih hibrida kreću u rasponu od $0,59 \text{ g/cm}^3$ do $0,76 \text{ g/cm}^3$. Najveću prosečnu vrednost specifične mase, koja iznosi $0,71 \text{ g/cm}^3$, ima hibrid NS-H-111 (A), koji na tri od sedam ispitivanih lokaliteta ima maksimalnu vrednost ovog parametra. Hibrid Somborac karakteriše tek nešto manja prosečna vrednost specifične mase $0,70 \text{ g/cm}^3$ (AB), i ovaj hibrid na lokalitetu R. Šančevi i Pančevo ima najveću vrednost specifične mase u odnosu na sve ostale ispitivane hibride. Međutim, ovaj hibrid karakteriše i najveće variranje u vrednosti specifične mase u zavisnosti od mesta uzgoja u odnosu na sve ostale ispitivane hibride. Po prosečnoj vrednosti specifične mase potom sledi hibrid Bačvanin, $0,69 \text{ g/cm}^3$ (ABC), pa Šumadinac, $0,68 \text{ g/cm}^3$ (ABCD), koji na lokalitetu Zrenjanin ima maksimalnu vrednost ovog parametra kvaliteta ($0,73 \text{ g/cm}^3$). Po prosečnim vrednostima specifične mase semena suncokreta potom slede, hibridi Krajišnik, $0,68 \text{ g/cm}^3$ (BCD), Olivko, $0,67 \text{ g/cm}^3$ (CD), i NS-H-45, $0,66 \text{ g/cm}^3$ (CD). Prema podacima iz literature vrednost specifične mase hibrida Olivko iznosi $0,68\text{-}0,72 \text{ g/cm}^3$ (Dimić i sar., 2003), što je u skladu sa rezultatima naših istraživanja, po kojima vrednosti ovog parametra za hibrid Olivko iznose od $0,63$ do $0,70 \text{ g/cm}^3$. Za hibrid Olivko gajen na lokalitetu Pančevo u okviru sprovedenih istraživanja utvrđena je vrednost specifične mase semena od $0,68 \text{ g/cm}^3$ (tabela 1), a grupa autora Dimić i sar. (2003) su za hibrid Olivko gajen u Pančevu objavili rezultat specifične mase semena od $0,69 \text{ g/cm}^3$.

Najmanje prosečne vrednosti specifične mase imaju, hibridi Sremac, $0,66 \text{ g/cm}^3$ (P), koji na lokalitetu R. Šančevi ima minimalnu vrednost specifične mase u odnosu na sve ispitivane hibride ($0,63 \text{ g/cm}^3$), hibrid Velja, $0,66 \text{ g/cm}^3$ (P), kod koga je na dva

lokaliteta zabeležena najmanja vrednost specifične mase (Subotica, $0,59 \text{ g/cm}^3$, i Zrenjanin, $0,68 \text{ g/cm}^3$) i hibrid Rimi, $0,65 \text{ g/cm}^3$ (P), kod koga je na tri od sedam ispitivanih lokaliteta (Sombor, Pančevo, Zaječar) zabeležena najmanja vrednost ovog parametra u odnosu na sve ostale ispitivane hibride. Vrednosti specifične mase hibrida Rimi iznose od $0,63$ do $0,68 \text{ g/cm}^3$, i ovaj hibrid karakteriše najmanji uticaj mesta uzgoja na vrednosti ovog parametra u odnosu na sve analizirane hibride.

U okviru sprovedenog istraživanja utvrđen je i relativni značaj uticaja lokaliteta (R_A) i hibrida (R_B) na specifičnu masu semena. Relativni značaj uticaja hibrida na specifičnu masu semena je relativno mali, iznosi 23,13%, a relativni značaj uticaja lokaliteta na specifičnu masu semena, ima nešto veću vrednost, koja iznosi 36,63% (tabela 3).

Tabela 3. Relativan značaj uticaja lokaliteta i hibrida na specifičnu masu i litarsku masu semena suncokreta

Table 3. Relative significance of effects of locations and hybrids on specific mass and litre mass of sunflower seed

	Specifična masa semena	Litarska masa semena
R_A (%)	36,63	59,5
R_B (%)	23,13	4,25

Litarska masa se, takođe, često koristi kao pokazatelj kvaliteta semena i služi za procenu zapreminske mase semena u skladištima (nasipna zapreminska masa semena). Litarska masa semena ispitivanih hibrida suncokreta nalazi se u intervalu od $0,34$ do

0,46 kg/dm³ (tabela 4) i u skladu je sa podacima Oštrić-Matijašević i Turkulov (1980), koji za seme suncokreta navode vrednosti od 0,35 do 0,45 kg/dm³, a za oljušteno jezgro 0,33 kg/dm³. Dimić i sar. (2003) su za seme suncokreta linolnog tipa objavili vrednost ovog parametra od 0,43 kg/dm³, a za seme oleinskog tipa, 0,42-0,45 kg/dm³, dok su Aždajić i sar. (2007) za semene oleinskog tipa naveli vrednost od 0,39 do 0,47 kg/dm³.

Analizom dobijenih rezultata utvrđeno je postojanje statistički značajnih razlika između vrednosti litarske mase u odnosu na ispitivani lokalitet, ali je postojanje statistički značajnih razlika u vrednosti ovog parametra u odnosu na analizirani hibrid izostalo (tabela 4 i 5) (p<0,05).

Tabela 4. Litarska masa (kg/dm³) semena analiziranih NS hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima¹

Table 4. Litre mass (kg/dm³) of sunflower seed of analysed hybrids grown at different locations¹

LOKALITET/ HIBRID	R.Šančević ^a	Kikinda ^c	Subotica ^c	Sombor ^{bc}	Zrenjanin ^a	Pančevo ^{ab}	Zaječar ^a
NS-H-111 ^{**A}	0,43	0,35	0,39	0,38	0,44	0,39	0,46
NS-H-45 ^A	0,41	0,37	0,39	0,38	0,40	0,39	0,41
Rimi ^A	0,39	0,36	0,37	0,37	0,40	0,38	0,39
Bačvanin ^A	0,42	0,37	0,37	0,36	0,43	0,41	0,41
Velja ^A	0,40	0,39	0,35	0,38	0,43	0,40	0,40
Krajišnik ^A	0,40	0,37	0,36	0,37	0,45	0,41	0,44
Olivko ^A	0,41	0,35	0,35	0,36	0,43	0,41	0,42
Somborac ^A	0,43	0,37	0,34	0,40	0,45	0,44	0,45
Sremac ^A	0,38	0,37	0,39	0,38	0,41	0,39	0,41
Šumadinac ^A	0,39	0,38	0,41	0,37	0,42	0,40	0,40

¹Rezultati predstavljaju srednju vrednost 3 određivanja

*Različita slova ^{a, b, c} označavaju statistički značajne razlike (p<0,05) između ispitivanih lokaliteta

**Ista slova ^A označavaju da ne postoje statistički značajne razlike (p<0,05) između analiziranih hibrida

Tabela 5. Analiza varijanse dva faktora varijabiliteta litarske mase semena

Table 5. Variant analysis of two variable factors of litre mass of seed

Suma kvadrata odstupanja	Broj stepeni slobode	Ocena varijanse	Odnos varijanse (F ₀)	Tablična vrednost (F)
S _A =0,0336	r ₁ =7-1=6	V _A =0,05606	F _{0(A)} = 19,596	F _(0,05;6;54) = 2,272
S _B =0,0049	r ₂ =10-1=9	V _B =0,000539	F _{0(B)} = 1,884	F _(0,05;9;54) = 2,059
S _R =0,0154	r ₃ =(10-1)(7-1)	V _R =0,000286	–	–
S _T =0,0539	r=70-1=69	–	–	–

U pogledu vrednosti litarske mase analiziranih hibrida najbolji lokaliteti su: Zrenjanin, Zaječar, R. Šančevi i Pančevo^(a), čije se vrednosti litarske mase (respektivno) kreću u sledećim intervalima: 0,40-0,45 kg/dm³; 0,39-0,46 kg/dm³; 0,38-0,43 kg/dm³ i 0,38-0,44 kg/dm³ (tabela 4 i 5). Potom slede lokalitet Pančevo^(ab), pa lokalitet Sombor (0,36-0,40 kg/dm³)^(bc), dok su na lokalitetima: Sombor, Subotica i Kikinda^(c) utvrđene najmanje vrednosti litarske mase. Prosečna vrednost litarske mase na ovim lokalitetima iznosi, respektivno, 0,375 kg/dm³; 0,372 kg/dm³ i 0,37 kg/dm³ i na njima su svi ispitivani hibridi postigli minimalne vrednosti ovog parametra, i to na lokalitetu Sombor, dva ispitivana hibrida (Bačvanin i Šumadinac), na lokalitetu Subotica, četiri hibrida (Velja, Krajišnik, Olivko i Somborac), a na lokalitetu Kikinda, pet ispitivanih hibrida (NS-H-111, NS-H-45, Rimi, Olivko i Sremac).

Prosečna vrednost litarske mase svih uzoraka semena ispitivanih hibrida suncokreta iznosi 0,39 kg/dm³. Prosečne vrednosti ovog parametra između ispitivanih hibrida su prilično ujednačene i bez statistički značajnih razlika (tabela 4 i 5) ($p < 0,05$). Kako seme veće litarske mase ima bolji kvalitet (Karlović i Andrić, 1996) u pogledu ovog parametra najbolji je hibrid Somborac, čije prosečne vrednosti litarske mase iznose 0,411 kg/dm³. Potom slede hibridi NS-H-111 i Krajišnik čije su prosečne vrednosti litarske mase vrlo bliske i iznose, respektivno, 0,406 kg/dm³ i 0,40 kg/dm³. Hibride NS-H-111 i Somborac karakteriše najveći uticaj mesta uzgoja na litarsku masu semena. Prosečna litarska masa hibrida: Bačvanin, Šumadinac, NS-H-45, Velja, Sremac i Olivko je prilično ujednačena (kreće se oko 0,39 kg/dm³). Pri tome su prosečne vrednosti litarske mase hibrida Bačvanin i Šumadinac, identične, 0,396 kg/dm³, a slično je uočeno i među hibridima NS-H-45 i Velja kod kojih prosečna vrednost litarske mase iznosi 0,393 kg/dm³, kao i između hibrida Olivko i Sremac, kod kojih je zabeležena prosečna vrednost ovog parametra od 0,39 kg/dm³. Sremac i NS-H-45 su hibridi kod kojih lokalitet ispoljava najmanji uticaj na vrednost litarske mase.

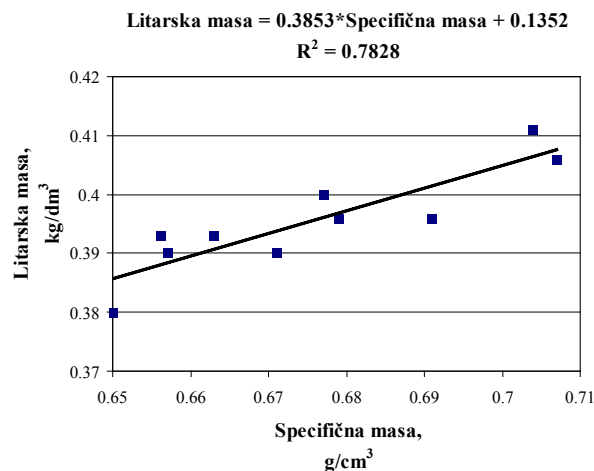
Dimić i sar. (2003) su utvrdili da litarska masa hibrida Olivko uzgajanog na različitim lokalitetima iznosi od 0,42 kg/dm³ do 0,45 kg/dm³, što predstavlja nešto veću vrednost od rezultata naših istraživanja, koji za ovaj hibrid iznose od 0,35 kg/dm³ do 0,43 kg/dm³. Litarska masa hibrida Olivko gajenog na lokalitetu Pančevo iznosi 0,41 kg/dm³ (tabela 4) i u skladu je sa podacima iz literature za ispitivani hibrid i mesto uzgoja, koji iznose od 0,41 kg/dm³ (Aždajić i sar., 2007) do 0,43 kg/dm³ (Dimić i sar.,

2003). Za hibrid NS-H-45, takođe gajen na lokalitetu Pančevo, grupa autora Aždajić i sar. (2007) su objavili da litarska masa ima vrednost 0,39 kg/dm³, što je identično sa rezultatima naših istraživanja za dati hibrid i lokalitet.

Hibrid Rimi ima najnižu prosečnu vrednost litarske mase semena od svih analiziranih hibrida, 0,38 kg/dm³, i minimalnu vrednost ovog parametra na tri od sedam ispitivanih lokacija (Zrenjanin, Pančevo i Zaječar). Dobijene vrednosti litarske mase semena hibrida Rimi, variraju u opsegu od 0,36 kg/dm³ do 0,40 kg/dm³.

Određen je i relativan značaj uticaja lokaliteta (R_A) i hibrida (R_B) na vrednost litarske mase ispitivanih uzoraka semena suncokreta. Relativni značaj uticaja hibrida na litarsku masu semena suncokreta je veoma mali, gotovo zanemarljiv (4,25%) i ima čak 14 puta manju vrednost od vrednosti uticaja lokaliteta na litarsku masu, koja iznosi 59,5% (tabela 3).

Na vrednost litarske mase semena, utiče više činilaca među kojima veliki uticaj ima i specifična masa semena (Karlović i Andrić, 1996). Rezultatima sprovedenih istraživanja to je i potvrđeno, budući da je ustanovljeno postojanje jake linearne međuzavisnosti između vrednosti ovih parametara analiziranih hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima ($R^2=0,7828$, slika 1).



Slika 1. Zavisnost specifične mase i litarske mase semena analiziranih NS hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima

Figure 1. Linear dependence of specific mass and litre mass of sunflower seed of analyzed hybrids grown at different locations

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih ispitivanja, uočeno je da se domaći hibridi suncokreta gajeni na različitim lokalitetima, međusobno veoma razlikuju u vrednosti ispitivanih parametara.

Ustanovljeno je da lokalitet ima 1,58 puta veći relativni značaj uticaja na specifičnu masu semenu u odnosu na uticaj samog hibrida, a 14 puta veći uticaj na litarsku masu semena u odnosu na uticaj hibrida.

Utvrđeno je da je specifična masa najveća u semenu hibrida: NS-H-111, Somborac, Bačvanin i Šumadinac, i to na lokalitetima: Zrenjanin, Zaječar, Pančevo i R. Šančevi.

Vrednost litarske mase semena analiziranih hibrida na ispitivanim lokalitetima se kreće u intervalu, od 0,34 do 0,46 kg/dm³ i u pogledu litarske mase semena najboljim su se pokazali hibridi: Somborac, NS-H-111 i Krajšnik na lokalitetu: Zrenjanin, Zaječar, R. Šančevi i Pančevo.

Rezultatima sprovedenih istraživanja ustanovljeno je da su se, u pogledu osnovnog tehnološkog kvaliteta (sa aspekta specifične i litarske mase semena), najboljim pokazali hibridi: NS-H-111, Somborac, Bačvanin i Šumadinac na lokalitetima: Zrenjanin, Zaječar, Pančevo i R. Šančevi.

Ustanovljeno je i postojanje jake linearne međuzavisnosti između specifične i zapreminske mase semena analiziranih hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima ($R^2=0,7828$).

LITERATURA

1. Aždajić, V., E. Dimić, R. Romanić, V. Marušić (2007). Hibridi suncokreta s oglednog polja Pančevo-tehnološke i mehaničke karakteristike, 48. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp. 39-44.
2. Balalić, I., J. Crnobarac, N. Dušanić (2007). Ocene interakcije hibrida i rokova setve za prinos ulja suncokreta, 48. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp. 63-68.
3. Bendini, A., S. Berbieri, E. Valli, K. Buchecker, M. Canavari, T. Gallina Toschi (2011). Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113: 1375-1384.
4. De Leonardis, A., V. Mcciola, M. De Felice (2001). Chemical and commercial characteristic of cold pressed sunflower seed oils. *Ital. Food Bever. Technol.*, 25: 46-52.
5. Dimić, E., D. Škorić, R. Romanić, S. Jocić (2003). Kvalitet i tehničko-tehnološke karakteristike semena oleinskog suncokreta, *Uljarstvo*, 34: (1-2) 45-50.
6. Dimić, E. (2005). Hladno ceđena ulja, Monografija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
7. Dimić E., V. Vujasinović, O. Radočaj, B. Borić (2013). Sensory evaluation of commercial fat spreads based on oilseeds and walnut. *APTEFF*, 44: 21-30.
8. Hadživuković, S. (1991). Statistički metodi s primenom u poljoprivrednim i biološkim istraživanjima, Poljoprivredni fakultet-Institut za ekonomiku poljoprivrede i sociologiju sela, Novi Sad, pp. 154-160.
9. Hladni, N., V. Miklič, D. Škorić, M. Kraljević-Balalić (2007). Međuzavisnost morfo-fizioloških osobina i sadržaja ulja u semenu kod suncokreta, 48. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp. 33-38.
10. Hladni, N., S. Jocić, V. Miklič, N. Dušanić, D. Saftić-Panković, I. Radeka, N. Lečić (2009). Ocene vrednosti novih konzumnih hibrida suncokreta, 50. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp. 57-61.
11. Lepšanović, L., Lj. Lepšanović (1995). Povišeni holesterol – Kako ga sniziti? Velarta, Beograd.
12. Lepšanović, L., Lj. Lepšanović (2000). Klinička lipidologija, Savremena administracija, Beograd.
13. Karlović, Đ., N. Andrić (1996). Kontrola kvaliteta semena uljarica, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
14. Marinković, R., B. Dozet, D. Vasić (2003). Oplemenjivanje suncokreta, Monografija, Školska knjiga, Novi Sad.
15. Miklič, V., I. Balalić, S. Jocić, R. Marinković, N. Hladni, S. Gvozdrenović, V. Stojić (2009). Produktivnost NS hibrida suncokreta u multilokacijskim ogledima i preporuka sortimenta za setvu u 2009. godini. Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 46, II, pp. 293-310.
16. Oštrić-Matijašević, B., J. Turkulov (1980). Tehnologija ulja i masti, I deo, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
17. Premović, T., S. Dimić, A. Takači, N. Mrđenović (2014). Sadržaj vlage i udeo jezgra semena NS hibrida suncokreta gajenih na različitim lokalitetima, *Uljarstvo*, 45 (1): 69-75.

18. Ржехин, В. П., А. Г. Сергеев (Ред.) (1965). Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, Том II, часть первая, ВНИИЖ, Ленинград.
19. Stojković, M. (2001). Statistika, Ekonomski fakultet, Subotica.
20. Škorić, D., R. Marinković, S. Jocić, D. Jovanović (2000). Doprinos oplemenjivanja suncokreta proizvodnji hrane, Zbornik radova, Eko-Konferencija, Novi Sad, pp. 311-316.
21. Turkulov, J., E. Dimić (1985). Prilog proučavanju uticaja tehničko-tehnoloških karakteristika semena suncokreta na efekat sušenja, Uljarstvo, 22 (2-3): 278-284.

PLANT STEROLS AND PLANT STANOLS AND THEIR OXIDES PRODUCTS IN FUNCTIONAL FOOD – A SHORT REVIEW

Marianna Raczyk, Magdalena Rudzińska

Plant sterols are natural components of cell membranes and they occur in plants and food products in rather small amount. LDL cholesterol is a potential risk factor for cardiovascular disease. Due to well-known LDL-Ch lowering property of PS a functional food enriched with PS or PSA has been produced and sold in more than 30 countries. Because of PS chemical structure this compound can oxidize and a variety of oxidation products with controversial biological effect can be produced. The following short review provides a picture on the current knowledge and future perspectives of plant sterols and stanols in the functional food and potential risk of phytosterol oxidation products.

Key words: phytosterols, phytostanols, phytosterol oxides, plant sterols, functional food

Abbreviations: PS, phytosterols; PSA, phytostanols; PSE, phytosterol esters; POP, phytosterol/phytostanol oxidation products; EFSA, European Food Safety Authority; FDA, Food and Drug Administration; LDL-Ch, low-density lipoprotein cholesterol.

BILJNI STEROLI, BILJNI STANOLI I NJIHOVI PRODUKTI OKSIDACIJE U FUNKCIONALNOJ HRANI - KRATAK PREGLED

Biljni steroli su prirodne komponente ćelijskih membrana i javljaju se u biljkama kao i prehrambenim proizvodima u malim količinama. LDL holesterol je potencijalni faktor rizika za kardiovaskularna oboljenja. Usled pozitivnog uticaja na snižavanje lošeg holesterola, hrana obogaćena fitosterolima i fitostanolima proizvodi se i prodaje u više od 30 zemalja. Zbog svog hemijskog sastava PS mogu da oksidišu i stvaraju različita oksidaciona jedinjenja sa mogućim negativnim biološkim uticajima. Ovaj kratak pregled daje sliku o aktuelnim saznanjima i budućim perspektivama biljnih sterola i stanola u funkcionalnoj hrani i potencijalnom riziku od njihove oksidacije.

Ključne reči: fitosteroli, fitostanoli, oksidi, biljni steroli, funkcionalna hrana

Skraćenice: PS, fitosteroli; PSA, fitostanoli; PSE, estri fitosterola; POP, fitosterol/fitostanol oksidacioni produkti; EFSA, European Food Safety Authority; FDA, Food and Drug Administration; LDL, lipoproteini male gustine

Plant sterols and stanols produced by plants are an essential components of cell membranes. They naturally occur in raw materials (f. ex. leaves, seeds, nuts) and food products as free compounds, fatty acid esters, glycosides, acylated glycosides or hydroxycinnamic acid esters. PS are the major part of the unsaponifiable fraction in most vegetable oils. In the chemical structure sterols come from squalene and consist of a tetracyclic structure with a hydroxyl group at C-3 and a flexible side chain with 8-10 carbons at C-17. Dominant PS in natural sources are: β -sitosterol, campesterol and stigmasterol (figure 1) (Moreau et al., 2002; Piironen et al., 2000).

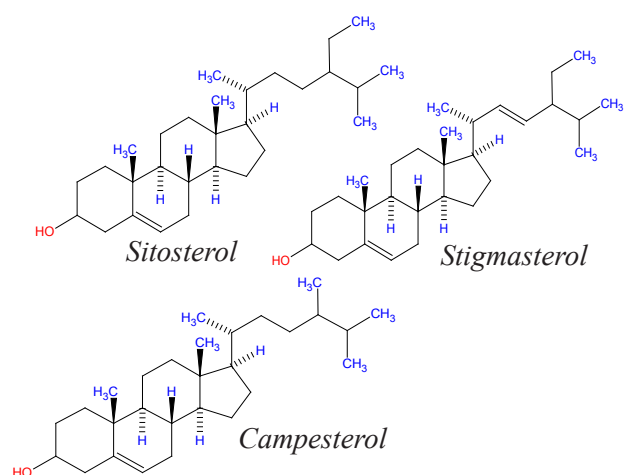


Figure 1. Chemical structures of sitosterol, stigmasterol and campesterol

Slika 1. Hemijska struktura sitosterola, stigmasterola i kampesterola

PHYTOSTEROLS/STANOLS – STRUCTURE, FUNCTION AND APPLICATION

LDL-Ch lowering property of PS was first found by Peterson in 1951 (Peterson, 1951). After that many studies have confirmed this physiological effect in humans and animals organisms. PS occur in plants and food products in much higher amount than their unsaturated forms (PSA). From PS dietary sources fruits and vegetables contain only small amounts (less than 0,05% on wet basis), but nuts and vegetable oils can contain more than 1% of PS (Pironen et al., 2000). The first commercial application of PS as functional additives to food was done in Finland in 1995. The success of these applications have given rise to a number of other products, varying from dairy products, bakery products, sausages, plant oils, fruit juices and snack bars. Depending on the manufacturer, the commercial product may be a mixture of the extracted PS, a mixture of free PS and PSA or their esters. Spreads and other food containing fat are often fortified by PSE because of their better solubility in fats (Moreau et al., 2002; Pironen et al., 2000).

Table 1. Plant sterols and plant stanols contents in different food products. Given values are range or mean.

Tabela 1. Sadržaj biljnih sterola i stanola u različitim prehrambenim proizvodima. Podaci se nalaze u opsegu vrednosti ili predstavljaju srednju vrednost.

Food products	Plant sterols (mg/100 g of oil)	Plant stanols (mg/100 g of oil)
Vegetable oils		
Corn oil	686 - 952	23 - 33
Rapeseed oil	250 - 767	2 - 12
Soybean oil	221 - 328	7
Sunflower oil	263 - 376	4
Olive oil	144 - 193	0.3 - 4
Palm oil	60 - 78	traces
Nuts	(mg/100 g of dry weight)	(mg/100 g of dry weight)
Peanuts	320	Not detected
Almond	143	Not detected
Vegetables	(mg/100 g of dry weight)	(mg/100 g of dry weight)
Broccoli	39	2
Carrot	12 - 16	traces
Tomato	7	1
Potato	7	0.6
Fruits	(mg/100 g of dry weight)	(mg/100 g of dry weight)
Avocado	75	0.5
Orange	24	Not detected
Apple	12 - 18	0.7
Banana	12 - 16	Not detected
Functional food	Plant sterols/stanols (mg/100g of product)	
Spreads	5400 - 7500	
Yogurt drinks	2000 - 3500	
Yogurts	1000	
Milks	500	
Juice	500	

ABSORPTION AND INTAKE

An average daily intake of PS from natural sources is estimated between 150 mg and 440 mg depending on the country and the type of diet (for vegetarians around 1 g per day) (Ostlund, 2002; Jiménez-Escrig et al., 2006). PS, PSA and PSE absorption levels in humans is rather low (around 5 – 15%) while cholesterol absorption is 30% to even 60% (Bosner et al., 1999). PS are better absorbed than PSA (Albrecht et al., 2002). According to EFSA (2012) recommended daily intake of PS or PSA is 1.5 – 3g to lower LDL-Ch by 7 – 11% level in serum. In 2008 EFSA concluded that an intake of more than 3 g per day of added PS or PSA should be avoided base on the currently available data. Although, the constructive research on PS/PSA enriched food products is required whether a larger consumption of PS, PSA and PSE can lead to an increase of POP in human plasma.

PHYTOSTEROL OXIDES – RISK FACTOR, BIOLOGICAL EFFECT

POP can be formed by enzymatic or nonenzymatic oxidation (Dutta, 2004; Ryan et al., 2009). The common steroid (ring) oxidation products are hydroxy-, keto-, epoxy-, and triol- derivatives (figure 2). Consumption of plant sterols can lead to increased concentrations of POP *via* dietary intake or *in vivo* formation from non-oxidized PS. The amount of POP in foods can vary depending on processing and storage conditions, such as temperature, oxygen and food matrix. Findings from *in vitro* and animal studies suggest that POP might be atherogenic. Some studies show that circulating PS in the issue could be a risk factor in the pathogenesis of atherosclerosis (Chan et al., 2006). Although a clear relation between circulating PS and atherosclerosis risk is still not known. The real risk seems to be only observed in patients with phytosterolaemia (an autosomal recessive disorder characterized by elevated plasma and tissue concentrations of phytosterols) (Marangoni and Poli, 2010). Some of PS/PSA enriched functional food are dedicated for thermal processing that lead to their degradation and formation of POP with controversial biological effects. Although recent data suggest that oxyphytosterols, depending on the type of oxidation product, may also have beneficial biological properties (f. ex. anti-tumor, anti-inflamantory activity) attributed to specific oxyphytosterols. PS and POP have become increasingly investigated in recent years with respect to

their roles in diet and nutrition. It is evident that POP are formed on food storage or during preparation and they are absorbed and found in human serum. Moreover, some studies show that POP have distinct potential of cytotoxicity and they increase the risk of oxidative stress and teratogenicity (Tomoyori et al., 2004; Bang et al., 2008). Although all previous hypothesis must be confirmed by long term studies.

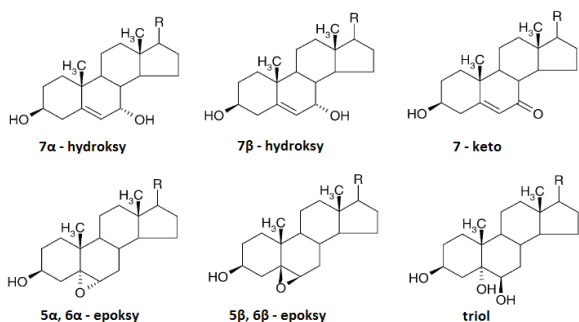


Figure 2. Chemical structures of common phytosterol oxide (Hovenkamp et al., 2008)

Slika 2. Hemijska struktura najčešćih oksida fitosterola (Hovenkamp et al., 2008)

FUTURE PERSPECTIVES

Currently ongoing worldwide research aimed to ascribe biological properties to phytosterol oxides. POP require specific investigation with the aim to minimize their formation and evaluate their effect on human health (Tomoyori et al., 2004; Bang et al., 2008). Currently, the amount of biological research on PS/PSA oxides is rather scarce and most of studies on PS enriched food was done on spreads and dairy products, so other products should be also evaluate. Another interesting aspect that should be study is to analyze and evaluate macromolecular POP and their *in vitro* and *in vivo* biological effects, such as sterol dimers, polymers and dehydration products (for ex. dienes and trienes), which could be particularly present in frying oils, fried products and fried PS/PSA enriched food.

Ovaj rad je prezentovan na 56. Savetovanju industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica u Herceg Novom, 21-26. juna 2015. godine.

REFERENCES

1. Albrecht C., Elliott J.I., Sardini A., Litman T., Stieger B., Meier P.L., Higgins C.F. (2002). Functional analysis of candidate ABC transporter proteins for sitosterol transport. *Biochim. Biophys. Acta* 1567, 133-142.
2. Bang H.J., Arakawa C., Takada M., Sato M., Imaizumi K. (2008). A comparison of the potential unfavorable effects of oxysterol and oxyphytosterol in mice: different effects, on cerebral 24S-hydroxycholesterol and serum triacylglycerols levels, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72, 3128-3133.
3. Bosner M.S., Lange L.G., Stenson W.F., Ostlund Jr., R.E. (1999). Percent cholesterol absorption in normal women and men quantified with dual stable isotopic tracers and negative ion mass spectrometry. *J. Lipid Res.* 40, 302-308.
4. Chan Y.M., Varady K.A., Lin Y., Trautwein E., Mensink R.P., Plat J., Jones P.J.H. (2006). Plasma concentrations of plant sterols: physiology and relationship with coronary heart disease. *Nutr. Rev.* 64, 385-402.
5. Dutta P.C. (2004). Chemistry, analysis, and occurrence of phytosterol oxidation products in foods. In: Dutta, P.C. (Ed.), *Phytosterols as Functional Food Components and Nutraceuticals*. Marcel Dekker, Inc, New York, pp. 397-417.
6. EFSA (2008). Consumption of food and beverages with added plant sterols in the European Union. *EFSA J.* 133, 1-21.
7. Gylling H., Hallikainen M., Raitakari O.T., Laakso M., Vartanen E., Salo P., Korpelainen V., Sundvall J., Miettinen T.A. (2009). Long-term consumption of plant stanol and sterol esters, vascular function and genetic regulation. *British Journal of Nutrition*, 101, 1688-1695.
8. Hovenkamp E., Demonty I., Plat J., Lutjohann D., Mensink R., Trautwein E. (2008). Biological effects of oxidized phytosterols: A review of the current knowledge. *Progress in Lipid Research* 47, 37-49.
9. Jiménez-Escrig A., Santos-Hidalgo A.B., Saura-Calixto F. (2006). Common sources and estimated intake of plant sterols in the Spanish diet. *J. Agric. Food Chem.* 54, 3462-3471.
10. Lea L.J., Hepburn P.A., Wolfreys A.M., Baldrick P. (2004). Safety evaluation of phytosterol esters. Part 8. Lack of genotoxicity and subchronic toxicity with phytosterol oxides. *Food Chem. Toxicol.* 42, 771-783.

11. Marangoni F., Poli A. (2010). Phytosterols and cardiovascular health. *Pharmacol. Res.* 61, 193-199.
12. Moreau R.A., Whitaker B.D., Hicks K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and healthpromoting uses. *Prog. Lipid Res.* 41, 457-500.
13. Ostlund Jr. R.E. (2002) Phytosterols in human nutrition. *Annu. Rev. Nutr.* 22, 533-549.
14. Peterson D.W. (1951). Effect of soybean sterols in the diet on plasma and liver cholesterol in chicks. *Proceedings of the Society for Experimental Biology*, 78, 143-147.
15. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. (2000). Plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J. Sci. Food Agric.* 80, 939-966.
16. Ryan E., McCarthy F.O., Maguire A.R., O'Brien N.M. (2009). Phytosterol oxidation products: their formation, occurrence, and biological effects. *Food Rev. Int.* 25, 157-174.
17. Tomoyori H., Kawata Y., Higuchi T., Ichi I., Sato H., Sato M., Ikeda I., Imaizumi K. (2004). Phytosterol oxidation products are absorbed in the intestinal lymphatics in rats but do not accelerate atherosclerosis in apolipoprotein E deficient mice, *J. Nutr.* 134, 1690-1696.

CHANGES OF PHYTOSTEROLS IN PRE-FRIED FOODS DURING FRYING IN SOYBEAN OILS

Magdalena Rudzińska, Roman Przybylski

The aim of the present study was to evaluate changes in the individual phytosterols and distribution between frying medium and fried products such as fries, fish and meat. The content of phytosterols was determined by the GC-FID method. Food products used in the experiments differed in fatty acids composition, affected by the type of product and oil used for pre-frying. After 6 days of frying, products fried in the specific oil achieved fatty acid profile of it. Migration of cholesterol was slight, but brassicasterol was detected in soybean oils after first day of frying. Interchange of lipids between food products and frying medium was very intensive and oil/fat used for pre-frying was completely replaced in fried products by oil used for final frying.

Key words: fatty acids, phytosterols, frying pre-fried food, soybean oil

PROMENE FITOSTEROLA U POLUPRŽENOJ HRANI TOKOM PRŽENJA U SOJINOM ULJU

U istraživanju su ispitane promene na pojedinim fitosterolima, kao i promene nastale usled interakcija između ulja za prženje i polupržениh proizvoda kao što su krompir, riba i meso. Sadržaj fitosterola je određen metodom GC-FID. Prehrambeni proizvodi korišćeni u eksperimentalnom radu imaju različit sastav masnih kiselina, u zavisnosti od vrste proizvoda i ulja koje se koristilo za delimično prženje. Nakon 6 dana od prženja, masne kiseline iz datog ulja su delimično prešle u proizvod. Migracija holesterola je bila mala, ali brassicasterol je detektovan u sojino ulju posle prvog dana prženja. Razmena lipida između prehrambenih proizvoda i medija za prženje je bila veoma intenzivna i ulja/masti korišćene za delimično prženje su potpuno zamenjeni u prženim proizvodima sa uljem koje je korišćeno za finalno prženje.

Ključne reči: masne kiseline, fitosteroli, prženje polupržene hrane, sojino ulje

INTRODUCTION

Deep-fat frying, also known as immersion frying, may be defined as the process of cooking food by immersing it in an edible oil or fat that is held at a temperature above the boiling point of water, typically 140-180°C. The frying process is very complex due to the coupled heat and mass transfer between food and the frying medium (1). During heating or frying, edible oils undergo a complex series of reactions such as autoxidation, thermal polymerisation, thermal oxidation, isomerisation, cyclisation and hydrolysis (2).

Heat stability of deep-frying fats and oils is a vital criterion in the selection of frying fats and oils for the catering industry, in contrast to home use where frying fats are normally used once or twice

and then discarded. The technique still applied in the commercial scale production of frying oil is mainly a modification of fatty acid composition and an application of polysiloxane as antifoaming agent, and sometimes synthetic antioxidants. Modified vegetable oils with a specific fatty acid composition, such as high oleic canola, safflower and sunflower oils, as well as low linolenic canola and soybean oils, usually have enhanced nutritional value and improved fry-life (3). Haumann (4) stated that an ideal frying oil should have high oleic acid content (more than 60%), a low content of saturated fatty acids (less than 15%) and a very low content of linolenic acid (less than 2.0%). Oil obtained from new, genetically modified soybean cultivars contains only 1% linolenic acid and offers extended stability for foodservice operations, in contrast to unmodified soybean oil and common frying oils such as high oleic sunflower oil and corn oil (5).

Magdalena Rudzińska, Roman Przybylski, Poznań University of Life Sciences, Faculty of Food Science and Nutrition, Poznań, Poland

Phytosterols are bioactive plant constituents with a chemical structure and biological functions similar to cholesterol, these compounds differ from it by the side chain configuration. Dietary sources of phytosterols include vegetable oils, nuts, seeds and grains (6). These compounds are important dietary bioactives lowering LDL cholesterol and maintaining good heart health, also they possess anti-cancer (7), anti-inflammatory, anti-atherogenic (8) and anti-oxidation (9) activities. Phytosterols, as unsaturated lipids, can undergo oxidation during heating or frying, leading to the formation of phytosterol oxides, volatiles or oligomers (10), which have an adverse effect on human health (11). Stability of phytosterols is influenced by frying temperature, frying time, sterol structure and lipid composition (12). Previous studies concerning the fate of phytosterols during frying are mainly focused on the formation and characterization of phytosterol oxides. To our knowledge there are no data concerning the transfer of phytosterols during frying between different food products and vegetable oils varying in the degree of saturation.

MATERIALS AND METHODS

Frying procedure

Commercially refined soybean oils were obtained from different processors in Canada and the United States. The same batch of French-fries pre-fried in high oleic low linolenic canola oil (HOLLCAN), battered chicken and fish sticks pre-fried in regular canola oil (CAN) were used in frying experiments.

The frying was run at $185 \pm 5^\circ\text{C}$ for 6 consecutive days using the following oils: regular soybean oil (SOY), high oleic soybean oil (HOSOY) and hydrogenated soybean oil (HYDSOY). Frying was performed in restaurant-style stainless steel deep fryers (General Electric Company, New York, USA) using 4.5L of oil, which was topped up every second day with 500 mL of fresh oil. The oils examined were conditioned at 185°C for 2 hours prior primary frying. Three types of food products were fried in succession, forming one rotational cycle. Nine cycles were run daily in each of the oils. For the cycle 400 g of each product were fried, amounting to 3.6 kg of each product daily, in the set volume of the oil. Daily, 10.8 kg (24 lbs) of food were fried in each oil.

Lipid Extraction

Food products (40 g) were homogenized with 400 mL chloroform–methanol (2:1, v/v) following the Folch procedure (13). Extraction was repeated three times. Distilled water (100 mL) was added to the combined extracts. The lipid extract was concentrated under vacuum in a rotary evaporator (Büchi Labortechnik, Switzerland) at 35°C . Solventless lipids were transferred to brown glass vials with 10 mL iso-octane, flushed with nitrogen, and stored at -20°C until analyzed.

Sterol determination

Sterol contents in fried oils and food products were analyzed following the AOCS Official Method Ch 6-91 (14). The sterols were separated on a DB-35MS capillary column (25 m x 0.2 mm x 0.33 μm ; J&W Scientific, Folson, CA, USA) installed in a Trace GC Ultra gas chromatograph (Thermo Electron, Rodano, Italy). A sterol sample of 1 μL was injected with an AS 3000 autosampler (Thermo Electron, Rodano, Italy) into a temperature-programmed injector (PTV). Hydrogen was used as the carrier gas at a flow rate of 1.5 mL min^{-1} . Column temperature was programmed from 100°C to 250°C at $25^\circ\text{C min}^{-1}$, held for 1 min, then further programmed to 290°C at 3°C min^{-1} . Initial and final temperatures were held for 5 and 15 min, respectively. Detector temperature was set at 300°C . Sterols were identified by comparing the retention times with those of respective standards. An internal standard, 5α -cholestane, was used for quantification.

RESULTS AND DISCUSSION

The contents of phytosterols in soybean oils and their changes during frying are presented in Table 1. All fresh oils contained four sterols, namely, campesterol, stigmasterol, sitosterol and avenasterol, with their total amounts at 1.6 mg/g in HOSOY, 1.9 mg/g in SOY and 2.5 mg/g in HYDSOY. After the 1st day of frying the content of phytosterols in SOY and HOSOY increased to 3.6 mg/g and 3.5 mg/g, respectively, and it was stable after the 3rd and 6th day of frying. Markedly smaller changes were detected in HYDSOY, in which after the 1st and 3rd day of frying the content of phytosterols was 2.3 mg/g, and after the 6th day it increased to 2.8 mg/g.

Table 1. Changes of sterol contents in soybean oils during frying of different food products (mg/g of oil)
Tabela 1. Promena sadržaja sterola u sojinom ulju tokom prženja različitih proizvoda (mg/g ulja)

Sterols	Fresh oils	After 1 st day of frying	After 3 rd day of frying	After 6 th day of frying
Regular Soybean Oil				
Cholesterol	ND	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01
Brassicasterol	ND	0.26±0.01	0.26±0.01	0.23±0.01
Campesterol	0.44±0.02	1.08±0.05	1.06±0.05	1.00±0.05
Stigmasterol	0.34±0.02	0.14±0.01	0.14±0.01	0.15±0.01
β-Sitosterol	1.05±0.05	2.01±0.10	1.99±0.09	1.89±0.09
Avenasterol	0.02±0.01	0.11±0.01	0.11±0.01	0.10±0.01
Total sterols	1.85	3.61	3.57	3.39
High Oleic Soybean Oil				
Cholesterol	ND	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01
Brassicasterol	ND	0.25±0.01	0.25±0.01	0.24±0.01
Campesterol	0.39±0.02	1.07±0.05	1.05±0.05	1.05±0.06
Stigmasterol	0.37±0.02	0.14±0.01	0.14±0.01	0.15±0.01
β-Sitosterol	0.88±0.04	1.96±0.09	1.94±0.09	1.93±0.09
Avenasterol	ND	0.11±0.01	0.11±0.01	0.10±0.01
Total sterols	1.64	3.54	3.50	3.49
Hydrogenated Soybean Oil				
Cholesterol	ND	0.01±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01
Brassicasterol	ND	0.13±0.01	0.12±0.01	0.21±0.01
Campesterol	0.44±0.02	0.66±0.03	0.63±0.03	0.83±0.04
Stigmasterol	0.40±0.02	0.19±0.01	0.18±0.01	0.14±0.01
β-Sitosterol	1.38±0.07	1.28±0.06	1.26±0.06	1.60±0.08
Avenasterol	0.31±0.02	0.05±0.01	0.06±0.01	0.08±0.01
Total sterols	2.53	2.32	2.26	2.88

Five plant sterols: brassicasterol, campesterol, stigmasterol, sitosterol, avenasterol and cholesterol were detected in all food products fried in soybean oils. Recorded data are presented in tables 2-4.

During fries frying in SOY the content of total phytosterol decreased after the 1st day by 18%, whereas after the 3rd and 6th day increased by 19% and 14%, respectively. After the 1st day of frying fries in HOSOY the content of total phytosterols was unchanged. After the 3rd day of frying the content of phytosterols increased by 63%, and after 6th day by 59%. During frying of fries in HYDSOY the content of phytosterols decreased after the 1st day by 61% and after the 3rd and 6th day by 62% and 52%, respectively.

Table 2. Changes of sterol contents in fat extracted from French fries fried in different soybean oils (mg/g of fat)**Tabela 2.** Promena sadržaja sterola u mastima ekstrahovanim iz pomfrita prženog u različitim tipovima sojinog ulja (mg/g masti)

Sterols	Fresh products	After 1 st day of frying	After 3 rd day of frying	After 6 th day of frying
Regular Soybean Oil				
Cholesterol	0.02±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01	0.02±0.01
Brassicasterol	0.04±0.02	0.07±0.01	0.15±0.01	0.15±0.01
Campesterol	0.56±0.03	0.40±0.02	0.65±0.03	0.62±0.03
Stigmasterol	0.03±0.01	0.15±0.01	0.09±0.01	0.10±0.01
β-Sitosterol	1.21±0.06	0.96±0.04	1.39±0.07	1.31±0.07
Avenasterol	0.15±0.01	0.07±0.01	0.11±0.01	0.10±0.01
Total sterols	2.01	1.67	2.4	2.3
High Oleic Soybean Oil				
Cholesterol	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.03±0.01
Brassicasterol	0.04±0.02	0.10±0.01	0.23±0.01	0.22±0.01
Campesterol	0.56±0.03	0.54±0.03	0.95±0.04	0.91±0.04
Stigmasterol	0.03±0.01	0.20±0.01	0.13±0.01	0.13±0.01
β-Sitosterol	1.21±0.06	1.18±0.06	1.86±0.09	1.18±0.09
Avenasterol	0.15±0.01	0.07±0.01	0.12±0.01	0.13±0.01
Total sterols	2.01	2.11	3.31	2.60
Hydrogenated Soybean Oil				
Cholesterol	0.03±0.01	0.06±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01
Brassicasterol	0.73±0.04	0.13±0.01	0.12±0.01	0.21±0.01
Campesterol	1.80±0.09	0.65±0.03	0.62±0.03	0.87±0.04
Stigmasterol	0.09±0.01	0.19±0.01	0.18±0.01	0.12±0.01
β-Sitosterol	3.55±0.17	1.40±0.07	1.39±0.07	1.73±0.08
Avenasterol	0.22±0.01	0.08±0.01	0.08±0.01	0.12±0.01
Total sterols	6.42	2.51	2.41	3.06

During frying of fish the total content of phytosterols decreased after the 1st day of frying from 56% to 76% depending on the used oil. After 3rd and 6th days of frying in HOSOY and HYDSOY it was unchanged. After the 6th day of frying in SOY the content of phytosterols and cholesterol increased by 85%. During frying of chicken in all samples phytosterol content decreased, although it was not as high as in fish. The greatest decrease of phytosterols was detected in chicken fried in HOSOY after the 1st day (61%), in SOY after the 3rd day (58%) and in HYDSOY after the 6th day (55%).

Table 3. Changes of sterol contents in fat extracted from fish fried in different soybean oils (mg/g of fat)
Tabela 3. Promena sadržaja sterola u mastima ekstrahovanim iz ribe pržene u različitim tipovima sojinog ulja (mg/g masti)

Sterols	Fresh products	After 1 st day of frying	After 3 rd day of frying	After 6 th day of frying
Regular Soybean Oil				
Cholesterol	1.86±0.10	0.53±0.03	0.47±0.02	1.09±0.05
Brassicasterol	0.39±0.01	0.05±0.01	0.10±0.01	0.17±0.01
Campesterol	1.53±0.08	0.29±0.02	0.43±0.02	0.73±0.04
Stigmasterol	0.06±0.01	0.09±0.01	0.05±0.01	0.11±0.01
β-Sitosterol	2.46±0.12	0.59±0.04	0.82±0.05	1.37±0.07
Avenasterol	0.20±0.01	ND	0.04±0.01	0.07±0.01
Total sterols	6.50	1.55	1.91	3.54
High Oleic Soybean Oil				
Cholesterol	1.86±0.10	0.80±0.04	0.44±0.02	0.58±0.03
Brassicasterol	0.39±0.01	0.08±0.01	0.09±0.01	0.09±0.01
Campesterol	1.53±0.08	0.37±0.02	0.38±0.02	0.39±0.02
Stigmasterol	0.06±0.01	0.10±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01
β-Sitosterol	2.46±0.12	0.71±0.04	0.72±0.03	0.73±0.04
Avenasterol	0.20±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.03±0.01
Total sterols	6.50	2.08	1.70	1.88
Hydrogenated Soybean Oil				
Cholesterol	2.30±0.12	0.79±0.04	0.78±0.04	1.29±0.07
Brassicasterol	0.69±0.04	0.33±0.01	0.36±0.02	0.25±0.02
Campesterol	2.76±0.14	1.13±0.06	1.14±0.07	0.92±0.05
Stigmasterol	0.11±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	0.15±0.01
β-Sitosterol	4.42±0.21	2.19±0.10	2.16±0.11	1.77±0.09
Avenasterol	0.34±0.02	0.13±0.04	0.11±0.01	0.10±0.01
Total sterols	10.62	4.61	4.60	4.48

Food manufacturers are interested in oils that may be used for frying as alternatives to *trans* fat containing hydrogenated fats. Since polyunsaturated vegetable oils are not suitable for frying, alternatives such as modified oils, additives and oil processing techniques could be used individually or in combination to increase fry-life of the oil and shelf life of fried foods. Potential solution include modifications of fatty acids, such as increasing oleic acid content and decreasing contents of linoleic and linolenic acids. This study was conducted using three different soybean oils to compare the effect of the oil type on kinetics of phytosterols changes in oils and fried food products. The soybean oils (SOY, HOSOY, HYDSOY) used in the experiments differed by their fatty acid composition, especially contents of linolenic and oleic acids. The linolenic acid content in SOY was significantly higher (7%) than in the other two oils (1-3%). Oleic acid contents were similar for SOY (23%) and HOSOY (27%), but significantly higher for HYDSOY (33%).

Table 4. Contents of sterols in fat extracted from chicken fried in different soybean oils (mg/g of fat)
Tabela 4. Promena sadržaja sterola u mastima ekstrahovanim iz piletine pržene u različitim tipovima sojinog ulja (mg/g masti)

Sterols	Fresh products	After 1 st day of frying	After 3 rd day of frying	After 6 th day of frying
Regular Soybean Oil				
Cholesterol	1.79±0.09	1.40±0.07	0.73±0.03	1.04±0.05
Brassicasterol	0.43±0.02	0.12±0.01	0.11±0.01	0.21±0.01
Campesterol	1.16±0.06	0.60±0.03	0.50±0.03	0.84±0.04
Stigmasterol	0.06±0.01	0.19±0.02	0.07±0.01	0.11±0.01
β-Sitosterol	2.44±0.12	1.27±0.06	1.04±0.05	1.73±0.08
Avenasterol	0.15±0.02	0.06±0.01	0.05±0.01	0.09±0.01
Total sterols	6.03	3.64	2.5	4.02
High Oleic Soybean Oil				
Cholesterol	1.79±0.09	0.83±0.04	1.40±0.07	1.41±0.07
Brassicasterol	0.43±0.02	0.06±0.01	0.24±0.01	0.19±0.01
Campesterol	1.16±0.06	0.41±0.02	0.93±0.05	0.86±0.04
Stigmasterol	0.06±0.01	0.15±0.01	0.12±0.01	0.12±0.01
β-Sitosterol	2.44±0.12	0.88±0.04	1.77±0.08	1.64±0.07
Avenasterol	0.15±0.02	0.02±0.01	0.10±0.01	0.09±0.01
Total sterols	6.03	2.35	4.56	4.31
Hydrogenated Soybean Oil				
Cholesterol	4.00±0.20	2.02±0.10	2.10±0.10	1.60±0.08
Brassicasterol	0.67±0.03	0.40±0.02	0.38±0.02	0.23±0.01
Campesterol	1.98±0.09	1.31±0.06	1.25±0.06	0.95±0.05
Stigmasterol	0.06±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.14±0.01
β-Sitosterol	4.06±0.19	2.45±0.12	2.43±0.12	1.87±0.09
Avenasterol	0.16±0.01	0.19±0.01	0.12±0.01	0.10±0.01
Total sterols	10.93	6.42	6.33	4.89

Fried food quality is greatly affected by the quality of frying fats and oils used, although the pre-fried oil quality also is of similar importance. From the quantitative point of view, used frying oil composition is mainly affected by the fats or oils, which migrate from fried food into frying medium (15). Great differences can be found in the lipid composition depending on the method of frying, type of food, type of breading used and surface composition. It has been found that battered fish absorbed less fat than breaded fish (16). Also lipid exchange between fried foods and frying medium is obvious (17).

The stability of vegetable oils at frying temperature is a function of more than just the fatty acid composition. Presented data supports a co-relationship between the unsaponifiable matter and oxidative stability of frying medium. The presence of natural substances, such as phytosterols, in frying oils enhances their stability at a higher temperature more than some synthetic antioxidants and other natural

compounds (18). Thus losses of phytosterols during frying are undesirable, from the nutritional point of view, because their ability to lower blood cholesterol level in humans. Intensive migration of phytosterols between fried food products and frying oils was observed. The greatest differences in phytosterol contents were observed during frying French fries. During frying in HOSOY their amount increased by 64%, whereas during frying in HYDSOY it decreased by 62% compared to pre-fried. In fried fish and chickens no increase in phytosterol contents was detected. The highest decrease of total sterol content was recorded after the 1st day of frying, amounting to 76% for fish fried in SOY and 60% for chicken fried in HOSOY. Minor compounds, such as phytosterols, present in pre-fried food, leaching into the frying oils modify their performance and quality. Their oxidation during frying was studied extensively and oxy-phytosterols were detected in frying oils and fried foods (12, 19). A decrease of phytosterol contents

during heating and frying was demonstrated; however, although data related to the migration of these minor compounds between pre-fried food products and fried oils are lacking. Cholesterol from animal foods was found in vegetable frying oils and could be incorporated in other foods which usually do not contain this compound (15). Migration of cholesterol from fish and chicken fried in soybean oils was rather at the slight rate and its contents in fries and oils were at low level of 0.01-0.02 mg/g. A decrease of cholesterol content in fried fish and chicken was affected by the dilution in frying medium which was lacking this component also is possible oxidative degradation of it.

Brassicasterol, the typical sterol for the *Brassicaceae* family including canola, was detected in food products which were pre-fried in canola oil, although it was not detected in soybean oils. A significant increase of brassicasterol content in all fried soybean oils was caused by the migration of it from foods prefried in canola oils. products. After the 1st day of frying the content of brassicasterol in SOY, HOSOY and HYDSOY was 0.26 mg/g, 0.25 mg/g and 0.13 mg/g, respectively. Regular canola oil contained two times more phytosterols than soybean oil (20). The increase of total phytosterol contents in SOY and HOSOY showed an intensive exchange between fat from food products and frying oils. During frying of food products in HYDSOY migration of phytosterols was much slower.

Data demonstrate significant differences in fat exchange due to the physical structure of foods. Based on the quantitation of major fatty acids and characteristic sterols, lipid migration between frying oils and fried foods could be assessed.

Ovaj rad je prezentovan na 56. Savetovanju industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica u Herceg Novom, 21-26. juna 2015. godine.

REFERENCES

1. Vitrac O, Trysram G, Raoult-Wack A-L (2000) Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside frying medium. *Eur J Lipid Sci Technol* 102: 529-538.
2. Chang SS, Peterson RJ, Chi-Tang H (1978) Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. *J Am Oil Chem Soc* 55:718-727.
3. Blekas G, Boskou D (1999) Phytosterols and stability of frying oils. In: Boskou D, Elmadfa I (eds.) *Frying of food: oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants, biologically active compounds and high temperatures*. CRC Press, pp. 205-221.
4. Haumann BF (1996) The goal: Tastier and healthier fried foods. *Inform* 7: 320-333.
5. Warner K (2009) Oxidative and flavour stability of tortilla chips fried in expeller pressed low linolenic acid soybean oil. *J Food Lipids* 16: 133-147.
6. Piironen V, Lindsay DG, Miettinen TA, Toivo J, Lampi A-M, (2000) Plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *J Sci Food Agric* 80: 939-966.
7. Normén L, Andersson SW (2004) Does phytosterol intake affect the development of cancer? Dutta PC (ed.) In: *Phytosterols as Functional Food Components and Nutraceuticals*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 191-242.
8. Normén L, Frohlich J, Trautwein E (2004) Role of plant sterols in cholesterol lowering. Dutta PC (ed.) In: *Phytosterols as Functional Food Components and Nutraceuticals*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 243-315.
9. Kochhar SP, Gertz C (2004) New theoretical and practical aspects of the frying process. *Eur J Lipid Sci Technol* 106:722-727.
10. Rudzińska M, Przybylski R, Wąsowicz E (2009) Products formed during thermo-oxidative degradation of phytosterols. *J Am Oil Chem Soc* 86: 651-662.
11. Adcox C, Boyd L, Oehrl L, Allen J, Fenner G (2001) Comparative effects of phytosterol oxides and cholesterol oxides in cultured macrophage-derived cell lines. *J Agric Food Chem* 49: 2090-2095.
12. Soupas L, Juntunen L, Lampi A-M, Piironen V (2004) Effects of sterol structure, temperature, and lipid medium on phytosterol oxidation. *J Agric Food Chem* 52: 6485-6491.
13. Folch J, Lees M, Stanley GHS (1957) A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J Biol Chem* 266: 497-509.
14. American Oil Chemist's Society (AOCS) (1997) *Official and recommended practices of the American Oil Chemist's Society*, 5th edn. AOCS, Champaign
15. Dobarganes C, Márquez-Ruiz G, Velasco J (2000) Interaction between fat and food during deep-frying. *Eur J Lipid Sci Technol* 102:521-528.
16. Makinson JH, Greenfield ML, Wong ML, Wills RB (1987) Fat uptake during deep-fat frying of

- coated and uncoated foods. *J Food Comp Anal* 1: 93-101.
17. Henry CJK (1998) Impact of fried foods on macronutrient intake, with special reference to fat and protein. *Grasas y Aceites* 49: 336-339.
18. Gertz C, Klostermann S, Kocchar SP (2000) Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *Eur J Lipid Sci Technol* 102: 543-551.
19. Rudzińska M, Korczak J, Wąsowicz E (2005) Changes in phytosterols and their oxidation products during frying of French fries in rapeseed oil. *Pol J Food Nutr Sci* 14/55 (4), 381-387.
20. Rudzińska M., Kazuś T., Wąsowicz E. (2001) Sterole i ich pochodne utlenione w olejach roślinnych rafinowanych i tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste* 22: 477-494.

ANALYSIS OF OIL QUALITY FROM VARIOUS OLIVE GROWING REGIONS OF LIBYA

Seddiq M. A. Esalami, Biljana B. Rabrenović, Etelka B. Dimić, Tamara Đ. Premović, Vesna B. Vujasinović

Olive oil is one of the oldest and best known edible oils, which is in category of unrefined vegetable oils produced in hugest quantities. Olive oil is distinguished from other oils by the various specific characteristics, so demand for olive oil is permanently in progress. Olives are grown in all regions of the world, where climate conditions are favorable for their growth. In some countries of North Africa production of olive oil is significant. In Libya olive is a primary oil culture and olive oil is produced by many individual producers in a traditional way of cold pressing or by centrifugation. The aim of this paper was to examine basic chemical and nutritive quality of virgin olive oil from five different regions in the north of Libya: Aboras, Be, Zwit, El Farok and Alati. Olives are processed by Rapanelli system (Italy, Foligno). Processing included cleaning and washing of olive fruits, crushing and malaxation after which the oil separated by centrifugation.

It has been established that examined oil samples that originate from Libya have a good chemical and nutritive quality. Content of primary oxidation products varied from 0.96 mmol/kg (oil from the Zwit region) to 2.40 mmol/kg (oil from the Alati region). Content of free fatty acid varied in the range from 1.39 to 3.17 % of oleic acid. According to a high content of total phenolic compounds (121.2 mgGAE/kg of oil) and the highest antiradical activity (proportion of neutralized free DPPH radicals 70.72%) among examined oil samples, the oil sample from the Alati region distinguished itself, while the minimum content (64.9 mgGAE/kg of oil) of such extremely valuable nutrient, as well as the minimal antiradical activity (60.12% of neutralized free DPPH radicals) has been registered in the sample from the Zwit region.

Key words: virgin olive oil; peroxide and acid value, phenolic content, DPPH activity

ANALIZA KVALITETA ULJA SA RAZLIČITIH REGIJA MASLINARSKOG PODRUČJA LIBIJE

Maslinovo ulje danas je jedno od najstarijih i najpoznatijih jestivih ulja koje se u kategoriji nerafinisanih biljnih ulja proizvodi u najvećim količinama. Maslinovo ulje se posebno izdvaja od drugih ulja po raznim specifičnim atributima, te je potražnja za njim u stalnom porastu. Masline se gaje u svim regionima sveta gde su povoljni klimatski uslovi za njihov rast. U pojedinim zemljama na severu afričkog kontinenta takođe postoji značajna proizvodnja maslinovog ulja. Maslina je i u Libiji osnovna uljana kultura i veliki je broj individualnih proizvođača koji proizvode ulje na tradicionalan način procesom hladnog presovanja ili pomoću centrifuge.

U okviru ovog rada ispitivan je osnovni hemijski i nutritivni kvalitet devičanskih maslinovih ulja poreklom iz pet različitih maslinarskih regiona na severnom području Libije: Aboras, Be, Zwit, El Farok i Alati. Plodovi maslina su prerađivani sistemom Rapanelli (Italy, Foligno). Prerada je obuhvatila čišćenje i pranje maslina, mlevenje i malaksaciju, nakon čega je ulje izdvojeno pomoću centrifuge. Ustanovljeno je da su ispitivani uzorci ulja poreklom iz Libije dobrog hemijskog i nutritivnog kvaliteta. Sadržaj primarnih produkata oksidacije kretao se od 0,96 mmol/kg (ulje sa područja Zwit) do 2,40 mmol/kg (ulje sa područja Alati). Sadržaj slobodnih masnih kiselina je varirao u opsegu od 1,39 do 3,17%. Po visokom sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja (121,2 mgGAE/kg ulja) i najvećoj antiradikalnoj aktivnosti (udeo neutralizovanih slobodnih DPPH radikala 70,72%) među ispitivanim uljima istakao se uzorak ulja sa područja Alati, dok je najmanji sadržaj ovih izuzetno vrednih nutrijenata (64,9 mgGAE/kg ulja), kao i najmanja antiradikalna aktivnost (60,12% neutralizovanih slobodnih DPPH radikala) zabeležena u uzorku sa područja Zwit.

Seddiq M. A. Esalami, e-mail: seddiq20092000@yahoo.com, prof. dr Etelka B. Dimić, dr Tamara Đ. Premović, University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Dr Biljana B. Rabrenović, University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, 11080 Zemun, Serbia
Dr Vesna B. Vujasinović, College of Professional Studies in Management and Business Communication, Mitropolita Stratimirovića 110, 21205 Sremski Karlovci, Serbia

Ključne reči: devičansko maslinovo ulje, peroksidni i kiselinski broj, sadržaj fenola, DPPH aktivnost

INTRODUCTION

Olive oil is one of the most popular edible oils, which is in category of unrefined vegetable oils produced in hugest quantities. Olive oil is distinguished from other oils by the various specific characteristics, so demand for olive oil is permanently in progress.

Virgin olive oil is a basic component of mediterranean food, where it is mainly used for dressings, for salads and for meal preparation. Olive oil contributes in total vegetable oil production with less than 2%, however its consumption is permanently in progress, even in countries that are not olive producers (Augusto Ballus et al., 2014), due to its sensory and nutritive quality and demands of consumers for minimum processed food (Salvador et al., 2003).

The health benefits of unrefined olive oil have been documented in numerous publications (Farhoosh et al., 2013; Santosa et al., 2013; Becerra-Herrera et al., 2014). The various components producing those benefits have been identified from monounsaturated fatty acids to specific types of phenolic compounds (Owen et al., 2000; Santosa et al., 2013).

Health properties, sensory quality as well as oxidative stability of virgin olive oil are associated with prominent and well-balanced chemical composition (Bendini et al., 2007). The chemical characterization of unrefined olive oil is also an important way for the selection of new cultivars with olive oil of good quality characteristics and because of their potential use in the future. Moreover, today, the introduction into the market of different olive oil types with different characteristics and chemical quality is of big interest (Krichene et al., 2007), especially for the so called fraud (adulteration) which is unfortunately very common, even in developed countries. Namely, it is well known that according to International Olive Oil Council (2006) olive oils are classified into several categories by its quality and characteristics. Basic categories of such oil are so called virgin oil or refined olive oil, i.e. a mixture of them. Depending on the free fatty acids content virgin olive oil is further classified as: a) virgin olive oil – extra, b) virgin olive oil and c) virgin olive oil – ordinary.

The high cost of virgin olive oil makes it prone to adulteration with olive oils of lower categories in order to increase economic benefits. However, this practice deteriorates its quality and nutritional value leading to major economic losses for the consumers and the loss of consumer confidence can also arise. One of the most common adulteration practices consists of blending virgin olive oil with refined olive oil, without adequate oil declaration (Fragaki et al.,

2005; Gurdeniz and Ozen, 2009; Frankel, 2010). In order to avoid such a situation it is necessary to conduct permanent examinations of the composition and quality of olive oils produced in various countries and regions, where olive growing and oil production becomes very often and profitable business. To favor this statement basic chemical and some nutritive quality of virgin olive oils produced in Libya, as one of the important producer of this type of oil in north Africa, has been analyzed in this paper.

MATERIALS AND METHODS

Material

Virgin olive oil samples originated from five different geographic regions of Libya: Aboras, Be, Zwit, El Farok and Alati were produced in small local oil mills. Olive fruits of cultivar trees, grown in the Mediterranean region of north Libya, were hand-picked. Olive fruits were processed using a Rapanelli system (Italy, Foligno). Processing included cleaning and washing of olive fruits, crushing and malaxation after which a solid phase is separated by the centrifuge and from the rest of water-oil phase oil is separated by means of the separator. Afterwards the oil is filtered, and samples were stored under refrigeration conditions at temperature of 8 °C in glass bottles. Before analysis samples were tempered at room temperature for 24h.

By examination of chemical and nutritive quality as well as antiradical potential, except from samples originated from Libya, three more samples of extra virgin olive oil are examined, which are produced in Italy and Greece, i.e. countries that are among the most important producers of olive oil.

Methods

For examination of parameters of the *basic chemical quality* of analyzed oil samples methods for determination of peroxide value, PV, standard iodine metric method SRPS EN ISO 3960: 2011 and acidity as free fatty acid content, FFA, titrimetric method SRPS EN ISO 660: 2011 were applied.

Nutritive quality of olive oils has been established by determination of total phenolic compounds (Haiyan et al., 2007) and antiradical activity with reduction of stable free DPPH radicals using the spectrometric method according to Martinez and Maestri (2008).

RESULTS AND DISCUSSION

1. Peroxide values and acidity

Basic chemical quality of analyzed oil samples was examined by determination of peroxide value and FFA content (Table 1). These two parameters are very important because they demonstrate current oxidative state and the quality of oil, but the quality and possible damages of olive fruit before pressing as well (e.g., olive fly attacks or improper systems of harvesting, transport and storage of olives) (Kiritsakis et al., 1998; Dabbou et al., 2010).

Table 1. Basic chemical quality parameters and total phenolic content in olive oil samples

Tabela 1. Parametri osnovni hemijskog kvaliteta i sadržaj ukupnih fenola u uzorcima maslinovog ulja

Sample Uzorak	PV (mmol/kg)	FFA (% ol. acid)	Phenolics (mg GAE/kg oil)
	Pbr (mmol/kg)	SMK (%. ol.kis.)	Fenoli (mgGAE/kg ulja)
<i>Oils produced in Libya</i>			
Aboras	1.46 ± 0.08	3.19 ± 0.02	92.4 ± 2.05
Be	1.45 ± 0.06	1.39 ± 0.05	77.0 ± 1.88
Zwit	0.96 ± 0.05	2.95 ± 0.02	64.9 ± 0.98
El Farok	1.95 ± 0.10	3.03 ± 0.01	81.6 ± 3.86
Alati	2.40 ± 0.12	3.17 ± 0.01	121.2 ± 2.65
<i>Oils produced in Europe</i>			
Greece (Terra Creta)	2.10 ± 0.11	0.50 ± 0.02	254.1 ± 3.12
Greece (Lezbos)	1.75 ± 0.10	0.80 ± 0.06	129.1 ± 3.97
Italy (Baso)	0.78 ± 0.09	0.60 ± 0.03	187.6 ± 2.55

The data obtained for PV, which ranged from 0.96 mmol/kg (oil origine the region Zwit) to 2.40 mmol/kg (oil origin the region Alati) (Table 1), are

much lower from maximum value which is limited for all virgin oils to 10 mmol/kg (Codex, 1981). It may be concluded that the investigated samples of olive oil from Libya are of good oxidative quality, and this is an indication that neither the olive fruit itself nor the pressing process caused substantial oxidative changes. Regarding acidity examined oils are of different quality, considering that FFA content ranged from 1.39 to 3.19% of oleic acid. Criteria of acidity quality (<0.8% FFA) for extra virgin olive oil are not met for any sample. Minimum value for the acidity is obtained in oil produced in the region of Be, 1.39%, so this oil can be characterized simply as virgin olive oil (<2.0% FFA). In the other samples free fatty acid level ranged from 2.95%, in the oil from the region Zwit, to 3.19%, in the sample from the region Aboras, which classify them in category of virgin olive oil - ordinary. Acidity of oils produced in Europe is much lower, range from 0.50 to 0.80 % of oleic acid, so these oils belong to category of extra virgin olive oils. On the other hand, the data of PV of oils are similar, regardless of their origin.

Data from the literature also demonstrate significant ranges regarding the content of free fatty acids and primary oxidation products in the virgin olive oils produced in various countries and regions, which are considered to be limited by differences in geographic regions of olive grow and oil production, but by many other factors, first of all fruit cultivar, agronomical and weather conditions (Salvador et al., 2003; Arslan et al., 2013). A clear declining of PV during ripening process (Salvador et al., 2001) is determined as well. Ripening process of olive fruit has a significant influence on the content of free fatty acids in produced oil since, at later maturation stage, even olives carefully chosen (in order to avoid high infestation) develop a hydrolytic lipase activity, and release free fatty acids from the triacylglycerol (Uccella, 2001). Inadequate conduction of technological production process of olive oil, also may favor the hydrolysis of triglycerides, resulting in an increase of the free fatty acid (Benabid et al., 2008; Dabbou et al., 2010; Karabagias et al., 2013), but also may cause increase of the content of primary oxidation products.

Differences established in the basic chemical quality of analyzed virgin oils that origine from Libya may be attributed to differences of olive varieties and geographic region, growing condition i.e. oil production, which is demonstrated in the literature. For example group of authors Bejaoui Kefi et al. (2010) examined the chemical quality of oil produced from olives grown from two different

locations in the north of Tunisia (Bizerte and Kef: semi-arid zones) and from the centre and southern arid regions (Monastir and Medine) reported the content of free fatty acids from 0.29 ± 0.02 to $0.75 \pm 0.05\%$, and the content of primary oxidation products from 10.95 ± 0.03 to 19.68 ± 0.02 meqO₂/kg. In the commercial olive oil produced in Tunisia location of Sfax, average content of fatty acids ranged from 1.12 ± 0.06 mgKOH/g, and primary oxidation products 0.99 ± 0.04 meqO₂/kg (Borchani et al., 2010). In the refined and virgin oil from the Iran market the FFA content has the value, 0.08-1.88 and 0.64-2.02 mgKOH/g, and PV 7.9-15, i.e. from 8.6 to 15.1 meqO₂/kg, respectively (Farhoosh et al., 2013). In the mechanically produced oil from Pakistan acidity was 0.3% of oleic acid, while the PV of this oil was 26 ± 0.00 meqO₂/kg (Anwar et al., 2013). The acidity of the virgin olive oils produced in Turkey (from varieties Sanulak, grown on three different location in the South of Turkey: Antalya, Karaman, Mersin) varied between 0.50 and 0.83%, while the PV values 3.99-4.33 meqO₂/kg oil (Arslan et al., 2013). Within characterization and classification 47 samples of virgin olive oils produced in four different islands of Western Greece (Zakynthos, Kefalonia, Lefkada and Kerkyra) belonging to six local cultivars (Koroneiki, Ntopia of Zakynthos, Thiaki, Mouzolia, Asprolia and Lianolia) Karabagias et al. (2013) discovered extremely huge differences in chemical quality of analyzed oils: oil acidity ranged from 0.12 to 4.71%, while PV ranged widely from 6.20 to even 74.65 meqO₂/kg oil. In 18 samples of monovarietal Nabali virgin olive oil obtained from different geographical areas of the northern West Bank of Palestine (Nablus, Salfit, Qalqilya and Jenin) the acidity ranged from 0.30 to 0.52%, and the content of primary oxidation products ranged from 8.45-12.08 meqO₂/kg (Abu-Reidah et al., 2013). Analyzing 16 samples of unrefined olive oils origin from various geographic regions of Algeria huge differences in oil acidity have been discovered (FFA from $0.77 \pm 0.19\%$, up to $9.26 \pm 0.19\%$). Significant differences have been determined in oxidative stability of these oils (PV from 0.01 meqO₂/kg oil even to 32.83 meqO₂/kg oil) (Benabid et al., 2008). In the samples of virgine olive oil (variety Manzanilla) produced in the Province of Cordoba in Argentina, Torres et al. (2011) have found that acidity is low, 0.18%, and PV value from 5.92 meqO₂/kg oil, pointed out the average resistance to oxidation of these oils. Studying the effect of different cultivar areas located in Egypt (Wady El-Netron, El-Esmalia and El-Arish) and varieties (Koronaki, Picual and

Arbequin) on the quality characteristics of virgin olive oils obtained at the same extraction conditions, it has been found that acidity of examined oils varied in interval from 0.10% to 0.81%, while the content of primary oxidative products in these oils was 2.22-4.73 meqO₂/kg oil (Atta et al., 2010). In the refine olive oil and extra virgin olive oil from Italy it is found that FFA is of the value, respectively, $0.21 \pm 0.02\%$, i.e. from 0.19 ± 0.01 to $0.71 \pm 0.02\%$, while the PV values in these samples respectively were 1.9 ± 0.1 meqO₂/kg oil, i.e. from 4.4 ± 0.2 up to 31.2 ± 0.7 meqO₂/kg oil (Frega et al., 1999). Salvador et al. (2003) studied the oxidative stability of olive oils from different geographical origins located in central Spain and published the results of PV which varied between 7.8 and 12.9 meqO₂/kg oil.

2. Total phenolic compounds content

Content of phenolic compounds in analyzed oil samples is demonstrated in the table 1 and it is in the range of 64.9 mgGAE/kg in the oil sample from Zwit region, up to 121.2 mgGAE/kg in the oil from Alati. Amongst five examined samples from Libya the phenolic content of four oil samples was under 100 mgGAE/kg. Investigated oils are produced in various regions of Libya and by different producers. Many data from the literature point out that determined differences in the content of phenolic compounds may be results from many factors first of all from differences in: variety of olive, region where the olives are grown, agricultural techniques for growing the olive, time of harvest and the maturity of the olives at harvest, olive oil processing and way and condition of storage of olive fruits and olive oils (Morello et al., 2004; Vinha et al., 2005; Cicerale et al., 2009; Bejaoui Kefi et al., 2010; Virga and Aguzzi, 2013; Abu-Reidah et al., 2013; Augusto Ballus et al., 2014).

Comparing the content of phenolic compounds it can be concluded that oils produced in Europe have much higher phenolic content, even 254.1 mgGAE/kg in the oil from Greece. However at these samples the influence of various regions on the content of phenolic compounds has been found, too. In oil produced in Greece, the region of Lesbos phenols are found in the quantity of 129.1, and from the region of Terra Creta 254.1 mgGAE/kg.

Phenols are especially estimated group of compounds, which in virgin olive oil take at least 36 compounds various by the structure. Thanks to significant antioxidative characteristics, phenolic com-

pounds contribute to favourable nutritive and chemical characteristics of oil. The importance of phenolic compounds from nutritive perspective is confirmed by the facts that the beneficial effects of a diet rich in unprocessed olive oil may be defined exactly by the unique antioxidant properties of its phenolic compounds (Okogeri and Tasioula Margari, 2002; Vujasinović, 2011). Antioxidative activity of polyphenols is attributed to *o*-dihydroxy phenolic structure, which has a great ability of chelate formation with metallic ions and in such a way inhibits the formation of oxygen radicals. Polyphenols have the antioxidant activity for alcoxyl and peroxy radicals, they regenerate α -tocopherol by reduction of tocopheryl radical. Thanks to such characteristics polyphenols increase oil stability, and in organism the stability of low density lipoproteins-LDL. Their contribution in prevention of cardiovascular diseases and possible therapeutic role can be attributed beside the antioxidant abilities to other metabolic processes (Virgili et al., 2001; Kroon i Williamson, 2005; Choe, 2008; Vujasinović, 2011). Beside the antioxidance ability phenolic compounds show the other very significant characteristics such as hormone therapeutic abilities (estrogenic or antiestrogenic effects) (Fruhvirt et al., 2003). They are also compounds with indications of anticancer and cardioprotective abilities (protective effects on cardiovascular system) (Coni et al., 2000; Fruhvirt et al., 2003), some of them have antimicrobe, antiviral and anti-inflammatory abilities. Therefore, the phenolic compounds of virgin olive oil are of particular interest for human health (Abu-Reidah et al., 2013; Augusto Ballus et al., 2014).

Phenolic compounds also contribute to the formation of sensoric characteristics of olive oils since they have influence on color (Cheikh-Rouhou et al., 2006), but on other parameters of sensoric quality, especially on pungency and bitterness in flavour and taste of oil sensation as well (Abu-Reidah et al., 2013).

In regard to the total phenol content in olive oils, lots of reports by different authors have been described in the bibliography; Boskou (1996) has reported that the amount of total phenols shows a great variability from 50 to 1000 mg/kg, depending on various factors including among others, the cultivar, climate and environmental factors. The Tunisian Chetoui virgin olive oil showed total phenol concentrations between 250 and 600 mg/kg as caffeic acid esters (Temime et al., 2006). In the olive oil that originate from Tunisia produced from olives collected from two different locations in the north of Tunisia (Bizerte and Kef: semi-arid zones) and from

the centre and southern arid regions (Monastir and Medine) the amounts of total phenols showed significant differences ($p < 0.01$) between the different varieties. The highest contents of these components were detected in oil from the north, 400.32-1123.52 mg/kg, whereas, the lowest amounts were recorded in oil from the centre, 146.23-415.35 mg/kg (Bejaoui Kefi et al., 2010).

In the commercial olive oil, also from Tunisia (region of Sfax) the content of phenolic compounds was 53.33 ± 0.55 mg/kg as a caffeic acid (Borchani et al., 2010). On the other hand, some sicilian virgin olive oils, showed total phenol concentration of 180 mg GAE/kg (Baccouri et al., 2007). While other results for total phenol content concentrations in commercial Spanish virgin olive oils, ranged from 330 to 500 mg/kg (García et al., 2003). In the mechanical extracted oil from Pakistan the content of phenol compounds was 157 ± 10 mg GAE/kg (Anwar et al., 2013), and in a refined oil from Iran market 11-173 mg GAE/kg of oil (Farhoosh et al., 2013). In the virgin oil from the Iran market the content of phenolic compounds varied in interval from 88 to 221 mg GAE/kg ulja (Farhoosh et al., 2013). In 18 samples of monovarietal Nabali virgin olive oil obtained from different geographical areas of the northern West Bank of Palestine (Nablus, Salfit, Qalqilya, and Jenin) phenol compounds take part from 294.66 to 480.86 mg/kg (Abu-Reidah et al., 2013), while the samples from virgin olive oil (from Manzaniilla variety) produced in the Province of Cordoba in Argentina Torres et al. (2011) published the data of 255.61 μ g of gallic acid/g of oil.

The level of phenolic compounds in unrefined oils is an important factor when assessing the quality of oil also and because these compounds have a positive influence on oxidative stability and shelf-life of oil (Cheikh-Rouhou et al., 2006; Abu-Reidah et al., 2013).

It is known that the content of phenolic compounds in unrefined oil is primarily determined by the type of row material. In order to compare results, Siger and al. (2008) analyzed cold-pressed oils and determined the phenolic content at soybean, sunflower, rape, corn, grapeseed, hempseed, linseed, rice bran and pumpkin. The highest total phenolic content was obtained in the pumpkin and hemp oils (2.5 and 2.4 mg/100g, respectively). Grapeseed oil was characterized by the lowest total phenolic compound content (0.51 mg/100g). The content of those compounds in the remaining oils (soy, sunflower, rapeseed, corn, flax, rice bran) was at the level above 1 mg/100g and did not exceed 2 mg/100g. Parry et

al. (2006) found that the total phenolic contents ranged from 0.98 to 3.35 mg gallic acid equivalents per gram of cold-pressed oils (onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin and milk thistle).

3. Antiradical potential of oils

Antioxidants may protect significant cell components, like DNA and membrane lipides, from oxidative damage and thus decrease the cancer pathology, cardiovascular diseases, and other diseases related to organism growing old. Edible oils rich in natural antioxidants may have certain role in risk control of chronic diseases. In this regard antiradical capacities, i.e. antioxidative activity of oil in relation to free radicals is especially significant because it decreases the LDL-oxidation (Parry et al., 2006).

However there is no the uniform standard method of determination of antiradical oil activity, which would be fast, simple and with minimum of chemicals (Rabrenović, 2011). For that reason various researches are directed towards determination of antiradical activity of phenolic and similar compounds, which can be determined by examination of antiradical potential of methanolic extracts of oil (determination of their ability to neutralize the stable 2,2-diphenil-1-picrylhydrazil radical (DPPH•) in certain period of time (about 30 minutes), using the method of so called polarography with direct current (based on expected process of hydrogenperoxyde oxidation and reduction of diffusion current in the presence of antioxidants), as well as by determination of antiradical potential of oil applying direct methods. It is often determined kinetics of DPPH radicals reduction depending on antiradical potential of examined oil samples.

Figure 1 represents antioxidant activity of examined samples of olive oil in relation to a stable DPPH radicals and time function. As it can be noticed the antiradical activity of oils origin from Libya is rather uniform. After 30 minutes reaction time all samples neutralized 60.12-70.72% of free DPPH radicals. The highest antiradical activity had the oil sample from Alati region and the lowest antiradical activity had the oil from Zwit. This sample characterizes the minimum (64.9 mgGAE/kg), and sample from the region Alati the maximum (121.2 mgGAE/kg) content of phenolic compounds from analyzed oils, which points out that presence of these and other minor components with expressive antioxidant and antiradical characteristics have a significant influence to antiradical activity of oil.

The greatest antiradical activity showed oil from

the region Terra Creta-Greece, which after 30 min neutralized more than 80% of free DPPH radicals.

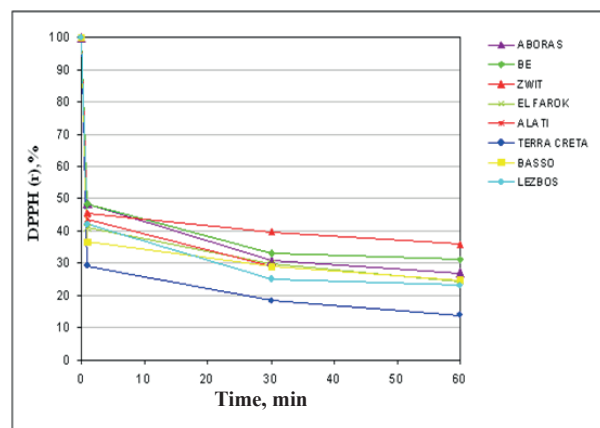


Figure 1. Antiradical potential of olive oils in relation to free DPPH radicals in function of time

Slika 1. Antiradikaliski potencijal maslinovih ulja u odnosu na slobodne DPPH radikale u funkciji vremena

It is known that antiradical activity of oil depends on the composition and quality of raw material. In the samples of virgin olive oil, produced from olive fruits in Manzanilla variety in Argentina (Province of Cordoba) Torres et al. (2011) has been found that EC_{50} has the value of 393.70 mg oil/mgDPPH, in the mixture of virgin olive oil and walnut oil 437.51-657.54 mg of oil/mgDPPH, while in pressed walnut oil the antiradical capacity amounts 808.73 mg of oil/mgDPPH. Siger et al. (2008) by examination of DPPH radical activity (within 15 min) of methanol extract of unrefined cold pressed oils (soy, sunflower, rapeseed, grapeseed, hemp, linseed, rice bran and pumpkin oil) determined that according to antiradical capacity the methanol extract obtained from hemp and pumpkin oils (70%) is extremely high and than rapeseed oil (over 50% of DPPH• scavenged). According to results from Parry et al. (2006) DPPH activity of virgin oil of pumpkin seed, cardamom, parsley and onion in quantity of 25 mg after 10 min was respectively, 64.3, 58.2, 9.2-13.4 i 22.7-24.2%.

Among the minor components of non-refined oils phenolic compounds are especially distinguished by the antiradical activity, about which there are many studies in the literature, like results obtained from the team of authors Espin et coworkers (2000) who investigated the olive oil and oils from, linseed, rapeseed, sesam, walnut and saffor. The similar results obtained also De Leonardis et al. (2003) by examination of antioxidant i antiradical properties of cold pressed sunflower oil. Vuorela et al. (2004)

published that phenolic compounds extracted from rapeseed have strong antioxidant properties, scavenged over 60% of DPPH radicals and inhibited the formation of hexanal (over 90%) and hydroperoxides (over 80%). For that reason, in the context of these researches, examination the correlation between antiradical activity and phenolic compounds content in the examined oils samples has been determined. As it was expected, a good correlation between antiradical activity of phenolic compounds in relation to free DPPH radicals has been found, whereby the coefficient of correlation had the value $R=0.86$, fig. 2.

Siger et al. (2008) also pointed out to antiradical properties of phenolic compounds of non-refined oils originating of various raw material and existence of strong linear dependence between the content of total phenolic compounds and DPPH value of oils ($R=0.87$).

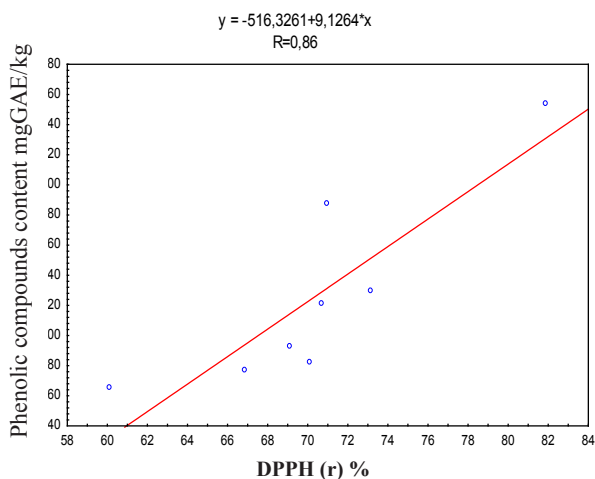


Figure 2. Linear correlation between the content of total phenols and DPPH (r) values of olive oil samples

Slika 2. Linearna zavisnost sadržaja ukupnih fenola i DPPH (r) vrednosti uzoraka maslinovih ulja

CONCLUSION

It is established that analyzed samples of virgin oil from Libya of the relative good chemical and nutritive quality, and noticed variation in the value of examined parameters may be attributed probably to differences in olive types and regions of their growth, i.e. production process of oil.

In the examined samples the content of primary products of oxidation ranges from 0.96 mmol/kg (oil from Zwit) to 2.40 mmol/kg (oil from Alati), and the content of free fatty acids varies from 1.39% ol. acid, in the oil produced in Be, to 3.19%, in the

oil produced in Aboras. By the high content of total phenolic compounds (121.2 mgGAE/kg oil) and the highest antiradical activity (neutralized 70.72% of free DPPH radicals) among the examined oils from Libya the oil sample from Alati is especially distinguished, while the least content of such extremely valuable nutrients (64.9 mgGAE/kg oil), and the least antiradical activity (neutralized 60.12% of free DPPH radicals) has been recorded in the sample from the region of Zwit. Namely, established the existence of significant linear correlation ($R^2=0.86$) between the results of the content of total phenolic compounds and antiradical activity of oil.

LITERATURE

1. Abu-Reidah, I.M., M. Yasin, S. Urbani, M. Servili, G. Montedoro (2013). Study and characterization of Palestinian monovarietal Nabali virgin olive oils from northern West Bank of Palestine. *Food Research International*, 54: 1959-1964.
2. Anwar P., A. Bendini, M. Gulfranz, R. Qureshi, E. Valli, G. Di Lecce, S. M. Saqlan Naqvi, T. Gallina Toschi (2013). Characterization of olive oils obtained from wild olive trees (*Olea ferruginea* Royle) in Pakistan. *Food Research International*, 54: 1965-1971.
3. Arslan, D., Y. Karabekir, M. Schreiner (2013). Variations of phenolic compounds, fatty acids and some qualitative characteristics of Sariulak olive oil as induced by growing area. *Food Research International*, 54: 1897-1906.
4. Atta, Nahed M. M., Azza, A. A. Ahmed, A. Y. Girgis (2010). Effect of the cultivar area and variety on the fatty acid composition and overall quality index (Oqi) of virgin olive oil. *Egypt. J. Agric. Res.*, 88 (1): 273-284.
5. Augusto Ballus, C., A. Dillenburg Meinhart, F. Alberto de Souza Campos Jr., L. Fernando de Oliveira da Silva, A. Francisco de Oliveira, H. Teixeira Godoy (2014). A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. *Food Research International*, 62: 74-83.
6. Baccouri, O., L. Cerretani, A. Bendini, M.F. Caboni, M. Zarrouk, L. Pirrone, et al. (2007). Preliminary chemical characterization of Tunisian monovarietal virgin olive oils and comparison with Sicilian ones. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109: 1208-1217.
7. Becerra-Herrera, M., M. Sánchez-Astudillo, R.

- Beltrán, A. Sayago (2014). Determination of phenolic compounds in olive oil: New method based on liquid-liquid micro extraction and ultra high performance liquid chromatography-triplequadrapole mass spectrometry. *LWT-Food Science and Technology*, 57: 49-57.
8. Bejaoui Kefi, B., F. Ammari, M. Ben Attia, N. Ghanem-Boughanmi (2010). Oxidation stability of virgin olive oil during ripening. *Ernährung/Nutrition*, 34 (5): 197-205.
 9. Benabid, H., H. Naamoune, H. Noçairi, D.N. Rutledge (2008). Application of chemometric tools to compare Algerian olive oils produced in different locations. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 6: 43-51.
 10. Bendini, A., L. Cerretani, A. Carrasco-Pancorbo, A.M. Gomez-Caravaca, A. Segura Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, G. Lercker (2007). Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: A Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade. *Molecules*, 12: 1679-1719.
 11. Borchani, C., S. Besbes, Ch. Blecker, H. Attia (2010), Chemical Characteristics and Oxidative Stability of Sesame Seed, Sesame Paste, and Olive Oils. *J. Agr. Sci. Tech.*, 12: 585-596.
 12. Boskou, D. (1996). Olive oil, chemistry and technology. Champaign, IL, AOCS Press.
 13. Cheikh-Rouhou, S., B. Hentati, S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, H. Attia (2006). Chemical Composition and Lipid Fraction Characteristics of Aleppo Pine (*Pinus halepensis* Mill.) Seeds Cultivated in Tunisia. *Food Sci. Tech. Int.*, 15: 407-416.
 14. Choe, E. (2008). Effects and mechanisms of minor compounds in oil on lipid oxidation. In *Food lipids: Chemistry, nutrition and biotechnology*, Ed. Akoh C.C., and Min D.B. Third edition, Boca Raton, FL, pp. 449-511.
 15. Cicerale, S., X. A. Conlan, A. J. Sinclair, R. S. J. Keast (2009). Chemistry and Health of Olive Oil Phenolics, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49: 218-236.
 16. Codex standard for olive oils and olive pomace oils, CODEX STAN 33-1981.
 17. Coni, E., R. Di Benedetto, M. Di Pasquale, R. Masella, D. Modesti, R. Mattei, E. A. Carlini (2000). Protective effect of oleuropein, an olive oil biophenol, on low-density lipoprotein oxidizability in rabbits. *Lipids*, 35: 45-54.
 18. Dabbou, S., F. Brahmi, A. Taamali, M. Issaoui, Y. Ouni, M. Braham, M. Zarrouk and M. Hammami (2010). Extra virgin olive oil components and oxidative stability from olives grown in Tunisia. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87: 1199-1209.
 19. De Leonardis, A., V. Macciola, A. Di Rocco (2003). Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds. *J Sci Food Agric*, 83: 523-528.
 20. Dimić, E., J. Turkulov (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
 21. Espin, J. C., C. Soler-Rivas, H. J. Wichers (2000). Characterization of the Total Free Radical Scavenger Capacity of Vegetable Oils and Oil Fractions Using 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 648-656.
 22. Farhoosh, R., M. H. Haddad Khodaparast, A. Sharif, S. Alavi Rafiee (2013). Effect of Initial Quality and Compositional Parameters on Total Polar Compounds Formation during Continuous Heating of Olive Oil. *J. Agr. Sci. Tech.*, 15: 527-535.
 23. Fragaki, G., A. Spyros, G. Siragakis, E. Salivaras, P. Dais (2005). Detection of extra virgin olive oil adulteration with lampante olive oil and refined olive oil using nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate statistical analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2810-2816.
 24. Frankel, E.N. (2010). Chemistry of extra virgin olive oil: Adulteration, oxidative stability, and antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 5991-6006.
 25. Frega, N., M. Mozzon, G. Lercker (1999). Effects of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76: 325-329.
 26. Fruhwirth, G. O., T. Wenzl, R. El-Toukhy, F. S. Wagner, A. Hermetter (2003). Fluorescence screening of antioxidant capacity in pumpkin seed oils and other natural oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105: 266-274.
 27. García, A., M. Brenes, P. García, C. Romero, A. Garrido (2003). Phenolic content of commercial olive oils. *European Food Research and Technology*, 216: 520-525.
 28. Gurdeniz, G., B. Ozen (2009). Detection of adulteration of extra-virgin olive oils by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food Chemistry*, 116: 519-525.
 29. Haiyan, Z., Jr. D. R. Bedgood, A. G. Bishop, P. D. Prenzler, K. Robards (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. *Food Chem.*, 100: 1544-1551.
 30. International Olive Oil Council (2006). Trade

- standard applying to olive oil and olive-pomace oil. COI/T.15/NC no3/Rev.2, Madrid, Spain.
31. Karabagias, I., Ch. Michos, A. Badeka, S. Kontakos, I. Stratis, M. G. Kontominas (2013). Classification of Western Greek virgin olive oils according to geographical origin based on chromatographic, spectroscopic, conventional and chemometric analyses, Kontominas. Food Research International, 54: 1950-1958.
 32. Kiritsakis, A., G.D. Nanos, Z. Polymenopoulos, T. Thomai, E.M. Sfakiotakis (1998). Effect of fruit storage conditions on olive oil quality. J. Am. Oil Chem. Soc., 75: 721-724.
 33. Krichene, D., W. Taamalli, D., Daoud, M.D. Salvador, G. Fregapane, M. Zarrouk (2007). Phenolic compounds, tocopherols and other minor components in virgin olive oils of some Tunisian varieties. Journal of Food Biochemistry, 31:179-194.
 34. Kroon, P., G. Williamson (2005). Polyphenols: Dietary components with established benefits to health. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85: 1239-1240.
 35. Martinez, M., D. Maestri (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. Eur J Lipid Sci Technol., 110: 1183-1189.
 36. Morello, J.R., M. J. Motilva, M. J. Tovar, M. P. Romero (2004). Changes in commercial virgin olive oil (Cv. Arbequina) during storage with special emphasis on the phenolic fraction. Food chem., 85: 357-364.
 37. Okogeri, O., M. Tasioula Margari (2002). Changes occurring in phenolic compounds and α -tocopherol of virgin olive oil during storage. J. Agric. Food Chem., 50: 1077-1080.
 38. Owen, R.W., A. Giacosa, W. E. Hull, B. Haubner, B. Spiegelhalder, H. Bartsch (2000). Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil. Clin, chem., 46: 976-988.
 39. Parry, J., Z. Hao, M. Luther, L. Su, K. Zhou, L. Yu (2006). Characterization of Cold-Pressed Onion, Parsley, Cardamom, Mullein, Roasted Pumpkin and Milk Thistle Seed Oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 83: 847-854.
 40. Rabrenović, B. (2011). Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika semena uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.) na kvalitet i nutritivna svojstva hladno presovanog ulja, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
 41. Salvador, M.D., F. Aranda, G. Fregapane (2001). Influence of fruit ripening on „Cornicabra“ virgin olive oil quality. A study of four successive crop seasons. Food Chem., 73: 45-53.
 42. Salvador, M.D., F. Aranda, S. Gomez-Alonso, G. Fregapane (2003). Influence of extraction system, production year area on cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons, Food chemistry, 80: 359-366.
 43. Santosa, M., E. J. Clow, N. D. Sturzenberger, J.-X. Guinard (2013), Knowledge, beliefs, habits and attitudes of California consumers regarding extra virgin olive oil, Food Research International, 54: 2104-2111.
 44. Siger, A., M. Nogala-Kalucka, E. Lampart-Szczapa (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. Journal of Food Lipids, 15: 137-149.
 45. Temime, S.B., T. Wael, B. Bechir, A. Leila, D. Douja, Z. Mokhtar (2006). Changes in olive oil quality of Chétoui variety according to origin of plantation. Journal of Food Lipids, 13: 88-99.
 46. Torres, M., M. Martínez, P. Pierantozzi, M. Albanese, A. Nasjleti, D. Maestri (2011). Contribution of Compositional Parameters to the Oxidative Stability of Olive and Walnut Oil Blends. J. Am. Oil Chem. Soc., 88: 755-762.
 47. Uccella N. (2001). Olive biophenols: biomolecular characterization, distribution and phytoalexin histochemical localization in the drupes. Trends Food Sci Technol., 11: 315-327.
 48. Vinha, A.F., F. Ferreres, B.M. Silva, P. Valentao, A. Goncalves, J.A. Pereira, M.B. Oliveira, R.M. Seabra, P.B. Andrade (2005). Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. Food Chem., 89: 561-568.
 49. Virga, C., A. Aguzzi (2013). Therapeutic effects of phenolic compounds in extra virgin olive oil, Academia Journal of Food Research, 1 (4): 066-069.
 50. Virgili, F., C. Scaccini, L. Packer, G. Rimbach (2001). Cardiovascular disease and nutritional phenolics. In: Antioxidants in food, Practical applications. Ed. by J. Pokorny, N. Yanishlieva and M. Gordon, pp. 87-99. Woodhead Publishing Ltd., England.
 51. Vujasinović, V. (2011). Uticaj termičke obrade na nutritivnu vrednost i oksidativnu stabilnost ulja semena uljane tikve golice *Cucurbita pepo* L., Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
 52. Vuorela, S., S.A. Meyer, M. Heinonen (2004). Impact of isolation method on the antioxidant activity of rapeseed meal phenolics. J. Agric. Food Chem., 52: 8202-8207.

NOVI HORIZONTI ZA ZDRAVA ULJA DEVIČANSKO KOKOSOVO ULJE: OTKROVENJE FUNKCIONALNOSTI

Vesna B. Vujasinović

Kokos je višegodišnja biljka koja se koristi u proizvodnji jestivih ulja. Već više hiljada godina se konzumira u tropskim zemljama, te su i danas najveći proizvođači Filipini, Indonezija, Indija, Vijetnam, Meksiko, Papua Nova Gvineja, Šri Lanka, Malezija i Tajland. Postoji više postupaka za dobijanje kokosovog ulja. Rafinisano ulje se dobija iz ulja koje se izdvaja suvim postupkom iz kobre koje se zatim podvrgava rafinaciji, dok se devičansko kokosovo ulje dobija vlažnim postupkom iz kokosovog mleka. S obzirom na konstantan rast u potražnji kokosovog ulja, proces proizvodnje se stalno usavršava. Fizičko-hemijska svojstva izdvajaju kokosovo ulje od ostalih biljnih ulja, budući da se sastoji najvećim delom iz zasićenih masnih kiselina, pre svega laurinske i miristinske. Otkako se pojavilo, devičansko kokosovo ulje je prihvaćeno kao funkcionalna hrana. Karakteriše ga, pre svega, značajan antiradikalni potencijal koji potiče od visokog sadržaja fenolnih jedinjenja. Devičansko ulje pokazuje veću antioksidativnu moć u odnosu na rafinisano kokosovo ulje. Masnokiselinski profil kokosovog ulja, najvećim delom čine zasićene masne kiseline (oko 90%), te se njegovo konzumiranje dovodi u vezu sa kardiovaskularnim obolenjima. Međutim, suprotno tom verovanju kokosovo ulje sadrži trigliceride srednje dužine lanaca-MCT (Medium Chain Triglicerid) koji se mnogo brže apsorbuju u organizmu i mogu pozitivno uticati na lipidni status plazme, regulaciju holesterola u krvi i mogućnost prevencije tromboze. Pokazuje, takođe, i jako antimikrobno dejstvo, kao i pozitivan efekat u procesu lečenja zuba. Kokosovo ulje se široko koristiti u konditorskoj industriji i kao dijetetski suplement.

Cljučne reči: devičansko kokosovo ulje, proizvodnja, karakteristike, sastav masnih kiselina, nutritivna vrednost, funkcionalnost

NEW HORIZONS FOR HEALTHFUL OILS VIRGIN COCONUT OIL: EMERGING OF FUNCTIONALITY

Coconut palm (Cocos nucifera) is a tree that has a fruit with white flesh (copra) that is used as an edible (cooking) oil source. It has been used for thousands of years in tropical regions; hence, the highest volumes of coconut oil come from the Philippines, Indonesia, India, Vietnam, Mexico, Papua New Guinea, Sri Lanka, Malesia and Thailand. There are two main methods of obtaining coconut oil. Refined oil is obtained from crude coconut oil extracted from copra using the dry method; while virgin coconut oil is obtained using a wet method from coconut milk. Due to the popularity of coconut oil, its manufacturing process is constantly improving. Coconut oil has very specific physico-chemical characteristics that distinguish it from other edible oils due to high content of saturated fatty acids, primarily lauric and myristic fatty acids. Since its arrival on the market, coconut oil was advertised as a functional food. This oil has considerably high antiradical potential due to high phenolic compounds content. Virgin coconut oil has higher anti-oxidant activity than refined coconut oil. Since the fatty acid composition of the coconut oil shows predominant content of saturated fatty acids (about 90%), its consumption is related to cardio vascular diseases. However, coconut oil has medium-chain triglycerides that are absorbed in the body much faster and can have a positive impact on the lipid plasma status, regulate cholesterol levels and potentially prevent thrombosis. This oil also has antibacterial properties, as well as a positive influence on the healing of teeth. Coconut oil is widely used in the confectionary industry as well as being a dietary supplement.

Key words: virgin coconut oil, production, characteristics, fatty acid composition, nutritive value, functionality

UVOD

Kokosovo ulje se u velikim količinama koristi u ishrani ili kao sirovina u industriji. Ulje je bogato

Dr Vesna B. Vujasinović, MPK Visoka škola za menadžment i poslovne komunikacije, Mitropolita Stratimirovića 110, Sremski Karlovci, Srbija; e-mail: vesnavujasinovic@hotmail.rs

masnim kiselinama sa srednjom dužinom lanaca i dobro je svarljivo (Che Man i Marina, 2006). Razvijeno je nekoliko metoda izdvajanja kokosovog ulja, suvim i vlažnim postupkom, pri čemu je suvi postupak više u upotrebi. Očišćena, samlevena i „kondicionirana“ kobra se podvrgava presovanju i dobija se kokosovo ulje, koje se dalje prosleđuje na

neutralizaciju, beljenje i deodorizaciju. Tokom procesa rafinacije, povišena temperatura se primenjuje samo tokom deodorizacije, ali se strogo vodi računa da temperatura kojoj se izlaže ulje bude između 204 i 245°C (O'Brien, 2004). Industrija koja se bavi preradom kopre može se suočiti sa poteškoćama kao što su pojava aflatoksina u samoj kopri i u pogači koja nastaje nakon presovanja, kao i prisustvo slobodnih masnih kiselina zbog velikog sadržaja vlage (Guarte i sar., 1996).

Međutim, postoji i način proizvodnje kokosovog ulja bez primene procesa rafinacije. Umesto suvog, primenjuje se vlažni postupak koji podrazumeva izdvajanje emulzije iz svežeg kokosovog mleka i naknadno razbijanje emulzije. Ovaj proces je poželjniji jer se ne koriste hemijski postupci, niti se ulje izlaže termičkom tretmanu. Kokosovo ulje proizvedeno vlažnom metodom poznato je i kao **devičansko kokosovo ulje** (Marina i sar., 2009). Devičansko kokosovo ulje se odnosi na ulje proizvedeno od svežeg, zrelog ploda kokosa na mehanički ili prirodan način, sa ili bez primene toplote i bez primene hemijske rafinacije (Villarino i sar., 2007).

Od momenta kada se pojavilo, devičansko kokosovo ulje je izazvalo ogromnu pažnju javnosti. Veoma brzo se širilo znanje o benefitmim svojstvima devičanskog kokosovog ulja. Potraga i dostupnost ovog ulja je bivala sve veća u marketima u Jugoistočnoj Aziji, naročito na Filipinima, Tajlandu, Indoneziji i Maleziji, a danas već širom sveta. Od nedavno je i na našem tržištu prisutno devičansko kokosovo ulje.

U ovom radu se daje prikaz rasprostranjenosti, porekla i botanički opis kokos palme, zatim definicije i način proizvodnje kokosovog ulja, kao i fizičko-hemijske karakteristike i nutritivno-funkcionalni značaj devičanskog ulja kokosa.

RASPROSTRANJENOST, POREKLO I BOTANIČKI OPIS KOKOS PALME

Kokos palma (*Cocos nucifera* L.) je jedna od najznačajnijih višegodišnjih biljaka koje se koriste za proizvodnju ulja i konzumira se u tropskim zemljama više hiljada godina. U poređenju sa drugim biljkama koje se koriste za dobijanje ulja, kokos je znatno produktivniji i manje je osetljiv na klimatske promene. Od 97 zemalja u kojima raste kokos palma na ukupnoj površini od oko 8,9 miliona hektara, Filipini, Indonezija, Indija, Vijetnam, Meksiko, Papua Nova Gvineja, Šri Lanka, Malezija i Tajland čine oko 90% u ukupnoj svetskoj proizvodnji kokosovog

ulja (Domokos i Kiss, 2005; Gopala Krishna, 2012; Shankar i sar., 2013).

Izrazi **kokosovo ulje**, **kokos mast** ili **kokosov puter** su podjednako zastupljeni u upotrebi i imaju isto značenje. Njihovu konzistenciju uslovljava jedino temperatura, te može biti tečna, polutečna ili čvrsta. Pri sobnoj temperaturi kokos mast je čvrsta i bele boje, dok je u tropskom području ili na višim temperaturama tečna, s obzirom da joj je tačka očvršćavanja između 18-25 °C.

Ukupna svetska proizvodnja jestivog kokosovog ulja u 2010. godini je iznosila 3,49 miliona tona, a tri najveća proizvođača su Filipini, Indonezija i Indija. Polovina proizvedene količine kokosovog ulja se koristi u ishrani (54%), a ostatak (46%) u druge svrhe. Udeo kokosovog ulja u ukupnoj svetskoj proizvodnji biljnih ulja iznosi svega 2,7%, ali taj procenat varira od zemlje do zemlje, tako npr. u Maleziji svega 0,3% biljnih ulja je kokosovo ulje, dok je na Filipinima 92,9% (Gopala Krishna, 2012).

Zastupljenost kokosovog ulja u upotrebi u kulinarske svrhe takođe varira od države do države, tako se npr. u Šri Lanki u kulinarske svrhe koristi isključivo kokosovo ulje, dok je na Filipinima zastupljeno u količini od 11% (Gopala Krishna, 2012). U Indiji se 57% kokosovog ulja, koje se proizvede u istočno-obalskom pojasu, koristi u ishrani. Proizvodnja u pojedinim zemljama, kao i ukupna svetska proizvodnja kokosa i kokosovog ulja prikazana je u tabeli 1.

Tačno mesto porekla kokos palme je do današnjeg dana otvoreno pitanje, s obzirom na njenu široku rasprostranjenost. Prema nekim pretpostavkama mogla bi da vodi poreklo iz Južne Amerike, gde ima mnogo srodnih vrsta palmi, ili čak i ostrva južnih mora i Indo-malajsko područje, kao što to većina smatra (Domokos i Kiss, 2005).

Kokos palma (Slika 1) spada u porodicu palmi (*Palmae*), koja uključuje i *Cocoideae* podporodicu. Ranije je rod *Cocos* obuhvatao čak 30 vrsta, uglavnom vrste iz srednje i južne Amerike, ali u novije vreme u rodu *Cocos* se nalazi samo jedna jedina vrsta, *Cocos nucifera*, ili kokos palma.

Plod kokos palme, botanički, ni u kom slučaju nije orah, već koštunica. Spoljašnji sloj zrelog ploda, često veličine ljudske glave, je gladak, nalik na kožu, egzokarp; ispod njega je mesnati, kasnije vlaknasti mezokarp, a unutra se nalazi izuzetno tvrd endokarp koji obuhvata seme. U radnjama i na pijacama može se kupiti samo plod, bez vlaknastog mezokarpa koji se uklanja još na mestu uzgoja. Sirovi, svež endosperm sadrži 48-50% vode, oko 35% masti, 3-4% proteina, 9-10% šećera, 2-3% sirovih vlakana i 1,2%

Tabela 1. Svetska proizvodnja (u 1000 t) kokosovog ploda i kokosovog ulja u 2010. godini (Gopala Krishna, 2012)**Table 1.** World production (in 1000 t) of coconut and coconut oil in 2010. year (Gopala Krishna, 2012)

Država State	Kokos (plod) Coconut (fruit)	Kokosovo ulje Coconut oil	Udeo kokosovog ulja/Share of coconut oil		
			u ukupnoj proizvodnji in total production	u ishrani in nutrition	u biljnim uljima in vegetable oils
Filipini	15,540	1,433	41,1	11,0	92,9
Indonezija	20,655	0,857	24,6	25,1	4,73
Indija	10,824	0,413	11,8	5,7	5,1
Vijetnam	1,179	0,157	4,5	75,2	74,8
Meksiko	0,983	0,132	3,8	65,9	11,0
Papua Nova Gvineja	0,902	0,052	1,5	-	-
Šri Lanka	2,239	0,047	1,4	100	88,2
Malezija	0,528	0,045	1,3	31,9	0,3
Tajland	1,298	0,032	0,9	90,9	3,2
Ostali	8,237	0,317	9,1	-	-
Ukupno	62,542	3,486	-	-	-



drvo kokos palme sa plodovima



kokosovo ulje/mast



vlažna kopra

Slika 1. Drvo kokos palme, kopra i kokosovo ulje
Figure 1. Coconut tree, copra and coconut oil

2006).

Kopra, kao sirovina za dobijanje ulja predstavlja osušeni endosperm, mesnati deo ploda kokosa, kod koga je sadržaj vlage sa 50%

smanjen na 6 do 8%. Kopra se suši na tri načina: na sunčevoj svetlosti, direktnim izlaganjem vatri i uz pomoć vrućeg vazduha. Bez obzira na koji način se kopra dobija, jezgro se prvo

mora osloboditi ljuske i ljuspica. Sušenje na sunčevoj svetlosti traje od 6 do 8 dana, a za vreme kiša prekriva se nekim materijalom. Ovaj vid sušenja je zastupljen na farmama (u zemljama proizvođačima), gde se ovaj postupak primenjuje kao jednostavan i jeftin. Higijena nije na zadovoljavajućem nivou, zbog česte pojave plesni, i kontaminacije usled prisustva i hodanja domaćih životinja po sirovini. Direktno sušenje na plamenu je takođe zastupljeno na farmama, gde se kao sirovina za sušenje obično koristiljuska od kokosa. Nedostatak kod ovog postupka je direktno izlaganje jezgra produktima sagorevanja, što može izazvati nagomilavanje kancerogenih PAH-ova (policikličnih aromatičnih ugljovodonika). To nije slučaj sa sušenjem na indirektan način uz pomoć vrućeg vazduha kao grejnog fluida. Kao energent se i u ovom slučaju koriste sekundarne sirovine kokosa (Canapi i sar., 2005).

TEHNOLOŠKI POSTUPCI PROIZVODNJE KOKOSOVOG ULJA

Za proizvodnju kokosovog ulja postoje razni postupci koji mogu biti suvi i vlažni. Najrašireniji je suvi postupak izdvajanja ulja, pri čemu se očišćena, samlevena i parom obrađena kopra presuje na pužnoj, hidrauličnoj ili klinastoj presi radi dobijanja ulja koje se zatim podvrgava rafinaciji. Međutim, u novije vreme je sve značajniji trend proizvodnje kokosovog ulja bez rafinacije (Marina i sar. 2009).

Postoje različite vrste jestivog kokosovog ulja:

- **devičansko kokosovo ulje – nerafinisano**, dobijeno iz vlažnog ploda kokosa;
- **kokosovo ulje – nerafinisano**, dobijeno iz suvog ploda/kopre kokosa i
- **kokosovo ulje – rafinisano**, dobijeno ekstrakcijom pomoću rastvarača. Ekstrakcija se može vršiti iz vlažnog ploda kokosa, kopre ili iz pogače koja zaostaje nakon presovanja. Izdvojeno ulje se zatim podvrgava postupku rafinacije, tj. neutralizaciji, beljenju i deodorizaciji (Gopala Krishna, 2012).

Za razliku od rafinisanog kokosovog ulja koje se dobija suvim postupkom iz kopre, devičansko kokosovo ulje se dobija vlažnim postupkom, preko kokosovog mleka. Postoji više načina dobijanja kokosovog ulja vlažnim postupkom. Za dobijanje devičanskog kokosovog ulja ne postoje specifični zahtevi. Ukoliko se uzme u obzir opšta definicija devičanskog biljnog ulja, svako ulje koje ne prolazi

proces neutralizacije, beljenja i deodorizacije i kod kojeg nije došlo do promene u sastavu i prirodni ulja, može se smatrati devičanskim uljem (Gopala Krishna, 2012).

Prema Villarino i sar. (2007) izraz devičansko kokosovo ulje se odnosi na ulje proizvedeno od svežeg, zrelog ploda kokosa na mehanički ili drugi prirodan način, sa ili bez primene toplote i bez primene hemijske rafinacije.

Rafinisano kokosovo ulje je namenjeno za kulinarsku upotrebu, dok se devičansko kokosovo ulje koristi kao funkcionalna hrana.

Suvi - tradicionalni postupak izdvajanja ulja iz kopre

Izdvajanje ulja iz kopre je jedan od najstarijih načina prerade. U Indiji i Šri Lanki se još uvek primenjuju primitivni načini izdvajanja ulja pomoću fiksiranog kamena ili drvenog avana (suda) u kojem rotira drveni tučak kojeg pokreću ljudi ili životinje, odnosno, mehanički pogon. Drugi načini izdvajanja ulja podrazumevaju upotrebu pužne i hidraulične prese. Konvencionalno, kokosovo ulje se proizvodi iz suve kopre presovanjem na pužnim presama, a zatim se podvrgava rafinaciji pri visokim temperaturama. Rafinisano kokosovo ulje ima veoma blagu aromu (miris i ukus) (Gopala Krishna, 2012).

Vlažni postupak izdvajanja ulja

U vlažnom/vodenom postupku vlažni plodovi kokosa se presuju da bi se istisnulo ulje i kokosovo mleko. Od tako dobijene tečnosti se primenom raznih tehnika kasnije proizvodi devičansko kokosovo ulje. Ova metoda isključuje upotrebu rastvarača za izdvajanje ulja što pojeftinjuje proces proizvodnje, međutim prinos ulja je relativno nizak (Rosenthal i sar., 1996). Ovaj proces isključuje, takođe, i primenu rafinacije (Villarino i sar., 2007).

Tradicionalno, devičansko kokosovo ulje se proizvodi fermentacijom kokosovog mleka koja se odvija od 24 do 36 h. Za to vreme se vrši odvajanje uljane od vodene faze. Na taj način nastaje ulje koje još uvek sadrži određenu količinu vode. Ono se blago zagreva kratko vreme da bi se oslobodilo vlage i na kraju se filtrira. Glavi nedostaci ovog procesa su slab prinos ulja i miris na fermentaciju, koji maskira karakterističnu aromu kokosa (Che Man i sar., 1997).

U konvencionalnim metodama dobijanja devičanskog ulja kokosa, sveže izdvojeno mleko se zagreva na temperaturi od 60 do 80°C (da bi se

izazvala koagulacija proteina kokosovog mleka), zatim se prosleđuje na centrifugu i izdvaja se ulje (Tangsuphoom i Coupland, 2008).

U Centralnom institutu za hranu i tehnološka istraživanja u Indiji patentiran je novi proces proizvodnje devičanskog kokosovog ulja vlažnim postupkom bez primene povišene temperature i hemikalija. Dobijeno ulje je svetlije, ima karakterističnu aromu na kokos i koristi se u medicinske i kozmetičke svrhe, a našlo je primenu i u kulinarstvu (Gopala Krishna, 2012).

Izdvajanje ulja iz kopre kokosa moguće je i primenom enzimske tehnike. U vodenoj sredini upotrebljavaju se enzimi koji razgrađuju ćelijske zidove i na taj način se oslobađa ulje. Che Man i sar. (1966) su uspešno izdvojili ulje sa 1%-nom smešom enzima celulaze, alfa-amilaze, poligalakturonaze i proteaze sa prinosom od 74%.

FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KOKOSOVOG ULJA

Kokosovo ulje je nerastvorljivo u vodi. Na temperaturama iznad svoje tačke topljenja gradi homogene rastvore sa etrom, benzenom, ugljentetrahloridom i ostalim nepolarnim rastvaračima koji ne sadrže hidroksilnu grupu. U odnosu na druge masti i ulja, pokazuje veću rastvorljivost u alkoholu. Karakteriše ga i velika stabilnost prema atmosferskom kiseoniku. Karakteristike kokosovog ulja su nizak jodni broj, mali sadržaj neosapunjivih materija i tokoferola, visoka vrednost saponifikacionog broja i visok sadržaj zasićenih masnih kiselina. Fizičko-hemijske osobine prikazane su u tabeli 2 (Gopala Krishna, 2012).

Publikovani rezultati istraživanja pokazuju da se hemijska svojstva devičanskog kokosovog ulja ne razlikuju mnogo od rafinisanog. U svakom slučaju, kvalitativne karakteristike devičanskog

Tabela 2. Fizičko-hemijske karakteristike kokosovog ulja (Gopala Krishna, 2012)

Table 2. Physico-chemical characteristics of coconut oils (Gopala Krishna, 2012)

Karakteristika Characteristic	Devičansko kokosovo ulje (vlažni postupak) Virgin coconut oil (wet process)	Nerafinisano kokosovo ulje iz kopre Unrefined coconut oil from copra	Rafinisano kokosovo ulje Refined coconut oil	Codex (2003)
Boja	bezbojno	neznatno braonkasto	bezbojno	svojstvena
Miris	karakterističan	karakterističan	bez mirisa	svojstven
Tačka topljenja (°C)	24	24	24	
Relativna gustina – 40°C i 20°C	-	-	-	0,908 i 0,921
Indeks refrakcije (40°C)	-	-	-	1,448 – 1,450
Vlaga (%)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Jodni broj (g/100g)	9,1 – 1,5	7,5 - 15	7,5 – 12	6,3 – 10,6
Peroksidni broj (meqv.O ₂ /kg)	0 - 1	0 - 1	0 – 1	<15
SMK (% laurinske kis.)				max. 0,3
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	245 - 255	245 - 255	250 – 255	248 – 265
Fosfolipidi (%)	0,1	0,1	0,0	-
Neosapunjive materije (%)	-	0,42	0,19	<1,5
Tokoferoli (mg/kg)	150 - 200	150 - 200	4 – 100	-
Fitosteroli (mg/kg)	-	400 - 1200	-	-
Fenoli (mg/kg)	640	618	20	-
Reichert-Meisel broj	-	-	-	6 – 8,5
Polenski broj	-	-	-	13 – 18

kokosovog ulja moraju odgovarati granicama propisanim određenim pravilnicima.

Nivo α -tokoferola je veoma nizak, što je logično zbog činjenice da se nalazi u semenici kokosa (tanak braon sloj koji se pripaja za beli, mesnati deo) koji se uklanja u procesu dobijanja devičanskog kokosovog ulja (Dia i sar., 2005).

Villarino i sar. (2007) su dali opisne karakteristike senzornih svojstava kokosovog ulja:

- devičansko ulje je skoro bezbojno, dok rafinirano ulje ima karakterističnu žućkastu boju;
- rafinirano kokosovo ulje nema izraženu aromu, dok devičansko ima slabo kiselkastu;

orašastu, slatkastu (dobijenu od termičke obrade) ili mlečnu aromu (sličnu aromi kuvanog kokosa);

- devičansko ulje ima izražen karakterističan slatkast i orašast ukus.

Senzorne osobine devičanskog ulja nisu iznenađenje, budući da se dobija prirodnim putem, bez dodavanja hemijskih sredstava, te su ključne za razlikovanje devičanskog od rafiniranog kokosovog ulja.

Sastav masnih kiselina devičanskog i rafiniranog ulja kokosa iz različitih literaturnih izvora prikazan je u tabeli 3.

Tabela 3. Sastav masnih kiselina kokosovog ulja
Table 3. Fatty acid composition of coconut oil

Masna kiselina (% m/m) Fatty acid (% wt)	Codex za rafinirano kokosovo ulje (2003)	APCC* standard za devičansko kokosovo ulje (2003)	Dia i sar. (2005)	Malezijski standard (2007)	Marina i sar. (2009)	Gopala Krishna (2012)	Pravilnik (2006)
Kapronska (C 6:0)	0 - 0,7	0,4 - 0,6	0 - 0,6	0,8 - 0,95	0,52 - 0,69	-	nd** - 0,7
Kaprilna (C 8:0)	4,60 - 10,0	5,0 - 10,0	5,98 - 10,44	8,0 - 9,0	7,19 - 8,81	7,0	4,60 - 10,0
Kaprinska (C 10:0)	5,0 - 8,0	4,5 - 8,0	5,37 - 6,60	5,0 - 7,0	5,65 - 6,59	5,4	5,0 - 8,0
Laurinska (C 12:0)	45,1 - 53,2	43,0 - 53,0	47,63 - 52,55	47,0 - 50,0	46,89 - 48,03	48,9	45,1 - 53,2
Miristinska (C 14:0)	16,8 - 21,0	16,0 - 21,0	16,79 - 20,08	17,0 - 18,5	16,23 - 18,90	20,2	16,8 - 21,0
Palmitinska (C 16:0)	7,5 - 10,2	7,5 - 10,0	6,38 - 10,17	7,5 - 9,5	7,41 - 9,55	8,4	7,5 - 10,2
Stearinska (C 18:0)	2,0 - 4,0	2,0 - 4,0	7,45 - 10,73	2,5 - 3,5	2,81 - 3,57	2,5	2,0 - 4,0
Oleinska (C 18:1)	5,0 - 10,0	5,0 - 10,0	-	4,5 - 6,0	5,72 - 6,72	6,2	5,0 - 10,0
Linolna (C 18:2)	1,0 - 2,5	1,0 - 2,5	0 - 0,12	0,7 - 1,5	0,9 - 1,6	1,4	1,0 - 2,5
Linolenska (C18:3)	0 - 0,2	< 0,5	-	-	-	-	0 - 0,2

*Asian and Pacific Coconut Community-Udruženje kokosa Azije i Pacifika

***nd – nedetektovan, prema određivanju $\leq 0,05\%$

Kao što se iz tabele 3 vidi, kokosovo ulje ima veoma specifičan sastav masnih kiselina, sa udelom od preko 90% zasićenih masnih kiselina. Biljna mast sa ovakvim udelom zasićenih masnih kiselina, odnosno masti sa *trans* masnim kiselinama su čvrste

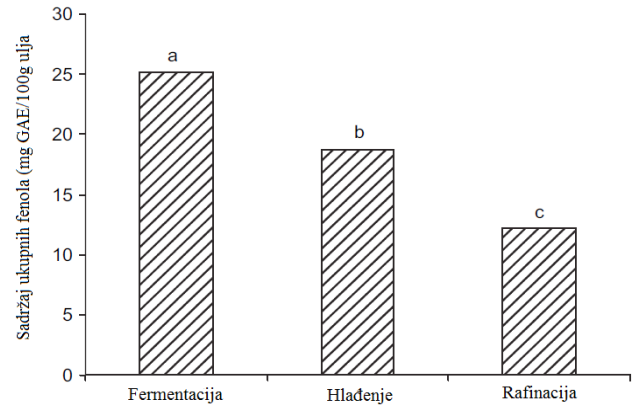
na sobnoj temperaturi sa tačkom topljenja iznad 60°C. Međutim, kokosovo ulje je na sobnoj temperaturi od 27°C tečno i upravo to je razlika između kokosovog ulja i masti sa zasićenim masnim kiselinama dugih lanaca ili hidrogenovane masti. Štetno

delovanje *trans* masnih kiselina je bio predmet mnogih publikacija do sada, što je dovelo do toga da je u pojedinim zemljama zakonski regulisano da se sadržaj *trans* masnih kiselina mora deklarirati na određenoj namirnici. Po ovom pitanju, kokos mast se takmiči sa hidrogenovanim mastima koje se često nalaze u namirnicama, a koje su značajan izvor štetnih *trans* masnih kiselina (Vujasinović, 2013, Nedić i Vujasinović, 2014).

FENOLNA JEDINJENJA I ANTIRADIKALNI POTENCIJAL DEVIČANSKOG KOKOSOVOG ULJA

U današnje vreme posebna pažnja se pridaje konzumiranju određene hrane u borbi protiv raznih bolesti. Otkako se pojavilo, devičansko kokosovo ulje je prihvaćeno kao funkcionalna hrana, te potražnja za njim konstantno raste. Svakodnevno konzumiranje hrane bogate fenolnim jedinjenjima (fenolima) može pozitivno uticati na zdravlje ljudi (Naczki i Shahidi, 2004). Određivanje sadržaja fenola u kokosovom ulju je bio predmet mnogih istraživanja, te je dokazano da je sadržaj fenola značajno viši kod devičanskog nego kod rafinisanog kokosovog ulja (Dia i sar., 2005; Marina i sar., 2009). Razlog tome je negativan uticaj procesa rafinacije na fenolne komponente, u smislu njihove značajne degradacije (Seneviratne i Dissanayake, 2008). Antioksidativna aktivnost je povezana sa sadržajem fenola, pa je tako kod devičanskog ulja veća u odnosu na rafinirano kokosovo ulje. Takođe je utvrđeno da devičansko kokosovo ulje sa najvišim sadržajem fenola ispoljava najveću antioksidativnu aktivnost. Metoda izdvajanja ulja znatno utiče na antioksidativnu aktivnost, što je prikazano na slici 2. Devičansko ulje dobijeno vlažnim postupkom pomoću fermentacije pokazuje najveću antioksidativnu aktivnost i najjači efekat uklanja slobodnih radikala (radical scavenging). Upravo je ukupan sadržaj fenola u korelaciji sa datim osobinama (Marina i sar., 2008).

Razna fenolna jedinjenja prisutna u kokosovom ulju doprinose antioksidativnoj aktivnosti. Neka od njih se svrstavaju u grupu kiselina poput protokatehinske, vanilinske, kofeinske, sinigrinske, ferulinske i p-kumarinske (Marina i sar., 2008; Seneviratne i Dissanayake, 2008).



Slika 2. Sadržaj ukupnih fenola u kokosovom ulju dobijenom različitim procesima (Marina i sar., 2008).

Figure 2. Mean total phenolic content of coconut oil obtained by different process (Marina i *et al.*, 2008).

Postoji verovanje da se izdvajanjem kokosovog ulja pri nižim temperaturama očuvaju termolabilne komponente koje utiču na antioksidativnu vrednost. Međutim, novijim istraživanjima dokazano je suprotno. Naime, kokosovo ulje izdvojeno pri višim temperaturama (100 °C) imalo je veću količinu fenolnih jedinjenja nego ulje dobijeno izdvajanjem pri nižim temperaturama (Seneviratne i sar., 2009). Temperatura od 100 °C je možda visoka da bi se ulje označavalo kao devičansko. Međutim, prema Codex Alimentarius standardu (2003) primena toplote je dozvoljena u proizvodnji devičanskih ulja, ali nije limitirana maksimalno dozvoljena temperatura. Visoka temperatura utiče na bolju inkorporaciju termostabilnih fenolnih antioksidanata u kokosovo ulje.

NUTRITIVNI ZNAČAJ KOKOSOVOG ULJA

Kliničke studije dovode visok sadržaj holesterola u krvi u vezu sa prekomernim unosom zasićenih masnih kiselina (German i Dillard, 2004). Kako kokosovo ulje, najvećim delom čine zasićene masne kiseline (90%), te ne čudi činjenica da ga prati loša reputacija. Međutim, novija istraživanja su otkrila pozitivne strane konzumiranja kokosovog ulja (Shakar i sar., 2013).

Najvažnija masna kiselina kokos masti, laurinska kiselina (C12:0) se ranije, zbog posebnih svojstava, koristila u kozmetičkoj industriji, u prvom redu za proizvodnju sapuna. Međutim, počev od 1990-ih go-

dina, shvatio se značaj njene primene kao namirnice, zahvaljujući, pre svega, antiviralnim i baktericidnim, kao i svojstvima protiv protozoa. Najnovije saznanje je da i kaprinska kiselina kokos masti (C10:0) – koja se u kokos masti nalazi na drugom mestu po količini – ima antimikrobnu aktivnost. Kokos mast uvrštena u jelovnik može da reguliše telesne masnoće, štiti jetru od štetnog dejstva alkohola i pojačava antiupalnu aktivnost imunog sistema organizma. Gorgey Artur, univerzitetski profesor u Pragu (1848-49) je prvi dokazao laurinsku kiselinu u kokos masti. Prednost laurinske kiseline je da se može transformisati u ljudskom i životinjskom organizmu u monolaurinat, koji organizam koristi za borbu protiv virusa koji imaju lipidnu opnu (membranu) (npr. HIV, herpes, citomegalovirus, influenza), različitih patogenih bakterija (*Listeria*, *Helicobacter pylori*) i protozoa (*Giardi lamblia*). Prema nekim istraživanjima i slobodna laurinska kiselina ispoljava antimikrobnu aktivnost, te sa slobodnim masnim kiselinama i njihovim monogliceridima postiže se aditivno delovanje. Uopšteno stoji činjenica, po kojoj su monogliceridi aktivni, a di- i trigliceridi inaktivni u odnosu na mikroorganizme. Među zasićenim masnim kiselinama najveća antiviralna aktivnost je ispoljena kod laurinske kiseline, a manje aktivnosti pokazuju kaprilna (C 8:0), kaprinska (C 10:0) i miristinska kiselina (C 14:0). Prema jednoznačnom rezultatu više ispitivanja antimikrobna aktivnost (uništavajuća/inaktivirajuća) masnih kiselina i monoglicerida se zasniva na rastvaranju dvoslojne lipidne plazmatske/čelijske membrane. Antiviralno delovanje monolaurina na viruse koji imaju lipidnu opnu se može objasniti ratsvaranjem lipida i fosfolipida membrane, odnosno dezintegracije „opne“ usled ovoga. Iz obavljenih eksperimenata se ustanovilo da se kod bakterija antimikrobno i antiviralno dejstvo može povezati sa uzajamnim dejstvom monolaurina i sistema za prenošenje impulsa ili laurinske kiseline koja je u sastavu građe virusa ili u kontaktu sa virusom koji je u odgovarajućem stupnju zrelosti. Antiviralno i antibaktericidno delovanje monoglicerida laurinske kiseline, monolaurinata, poznato je od 1966. godine, a ipak su tek 1982. godine započela ispitivanja RNK i DNK virusa, koji imaju membransku opnu. Ova ispitivanja su potvrdila da se delovanjem laurinske kiseline i produktima monolaurina mogu oštetiti virusi sa lipidnom membranom. Prema rezultatima objavljenim 1990-1992. godine majčino mleko i kravlje mleko obogaćeo laurinskom kiselinom i monolaurinatom su uspešno inaktivisali viruse HIV-a, herpesa (HSV-1), afta-, visna i citomegalovirusa (CMV). Kokos mast sadrži i značajne

količine kaprinske kiseline, 6-7%, koja je slično laurinskoj kiselini masna kiselina srednjeg lanca. Monokaprini imaju izrazito virucidno i baktericidno dejstvo (Domokos i Kiss, 2005).

Kao što je navedeno, kokosovo ulje je poznato po visokom sadržaju triglicerida srednje dužine lanca. S obzirom na tu činjenicu, konzumacija kokosovog ulja povećava sadržaj triglicerida u serumu, ali sa druge strane inkorporacija strukturnih lipida i drugih funkcionalnih supstanci može poboljšati lipidni profil. Naučno istraživanje, izvedeno na polinezanskoj populaciji, kao redovnim konzumentima kokosa, pokazalo je da ishrana koja sadrži kokos ne izaziva srčani udar i ne dovodi se u vezu sa ostalim kardiovaskularnim bolestima (Prior i sar., 1981). Istraživanja sprovedena nad životinjama, pokazala su uticaj konzumacije devičanskog kokosovog ulja i ulja dobijenog od kopre, na nivo triglicerida u krvi. Naime, kod životinja koje su konzumirale devičansko kokosovo ulje primećen je niži nivo triglicerida u krvi i tkivima, nego kod životinja koje su koristile ulje kopre. Nivo dobrog (HDL) holesterola je povećan, dok je nivo lošeg (LDL) holesterola smanjen kod životinja koje su konzumirale devičansko kokosovo ulje. Polifenolne frakcije kod devičanskog kokosovog ulja su efikasnije u prevenciji oksidacije LDL holesterola (Nevin i Rajamohan, 2004; Naiane i sar., 2015). Devičansko kokosovo ulje je poznato po visokom nivou triglicerida srednje dužine lanca. Ovi trigliceridi se, zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava, kao i zbog kraćeg lanca i manjih molekula u odnosu na trigliceride dugačkih lanaca, brže apsorbuju i hidrolizuju u organizmu. Trigliceridi srednje dužine lanca se testiraju u kliničke svrhe, naročito kod pacijenata sa smanjenom apsorpcijom masti (Che Man i Marina, 2006).

Katalaza i superoksid dismutaza imaju značajnu ulogu u sprečavanju lipidne peroksidacije. Nivoi ovih ključnih enzima, bili su povećani kod životinja hranjenih devičanskim kokosovim uljem. Takođe je kod tih životinja primećen i porast nivoa totalnih glutathionina, važnih indikatora antioksidativnog stanja. Kao zaključak izvedeno je da devičansko kokosovo ulje poseduje veću antioksidativnu aktivnost, nego ulje dobijeno suvim postupkom (Nevin i Rajamohan, 2006).

Kokosovo ulje je bogato laurinskom kiselinom, koja pokazuje jako antimikrobno dejstvo i prema raznim patogenim bakterijama, poput *Listeria monocytogenes* (Wang i Johnson, 1992). Sinergistično dejstvo kokosovog ulja i ulja velike haringe se ispoljavalo pozitivno u borbi protiv raka dojke kod životinja (Craig-Schmidt i sar., 1993).

Devičansko kokosovo ulje takođe smanjuje mogućnost tromboze. Do ovog zaključka došli su Nevin i Rajamohan (2008), nakon što su primetili smanjene nivoe trombocita, fibrina i fibrinogena u krvi životinja hranjenih kokosovim uljem. Nivoi ovih supstanci su bili niži kod miševa hranjenih devičanskim kokosovim uljem i uporedivi sa nivoom kod životinja hranjenih suncokretovim uljem. LDL frakcija izolovan iz životinja hranjenih devičanskim kokosovim uljem je takođe pokazala značajno veću otpornost ka oksidaciji.

ZNAČAJ TRIGLICERIDA SREDNJE DUŽINE LANACA – MCT

Kokosovo ulje je izvor triglicerida kod kojih je glicerol esterifikovan masnim kiselinama sa srednjom dužinom lanaca (6 do 12 ugljenikovih atoma u lancu masne kiseline). Najčešći trigliceridi u kokosovom ulju su trilaurin (20,7-25,8 %), kaprodilaurin (17,2-21,4 %), miristodilaurin (13,6-17,2 %), laurodimiristin (7,4-10,2 %), lauromiristopalmitin (4,7-6,2 %) i ostali minorni trigliceridi. Trigliceridi srednje dužine lanaca su prisutni i u drugim namirnicama, ali njihov najznačajniji izvor su kokosovo i palmino ulje jer su u njima prisutni u najvećim koncentracijama (Gopala Krishna, 2012).

Apsorpcija i metabolizam MCT

Trigliceridi srednje dužine lanaca imaju različit mehanizam apsorpcije i upotrebe u odnosu na trigliceride sa dugačkim lancima koji čine oko 97% u dijetetskim mastima. Da bi došlo do apsorpcije triglicerida sa kratkim lancima, trigliceridi moraju da se razlože na masne kiseline i glicerol pod dejstvom lipaze. Masne kiseline formiraju micelle koje bivaju apsorbovane i ponovo se vezuju za glicerol. Tako nastali trigliceridi putem limfnog sistema ulaze u krvotok. Preko 30% triglicerida sa lancima srednje dužine se apsorbuju u netaknutom obliku preko crevne barijere direktno u portalnu venu. Dakle, apsorpcija triglicerida srednje dužine lanaca je mnogo brža u odnosu na trigliceride sa dugačkim lancima masnih kiselina. Sagorevanje triglicerida srednje dužine lanca obezbeđuje energiju od 8,3 kalorija po gramu, dok sagorevanje triglicerida dugačkog lanca obezbeđuje 9,2 kalorija po gramu (Gopala Krishna, 2012).

Klinička upotreba MCT i laurinske masne kiseline

Terapeutska svojstva kokosovog ulja odlikuju se antibakterijskim i antifungalnim dejstvom.

„Uništava“ bakterije izazivače pneumonije, upale grla, kvara zuba, infekcije urinarnog trakta, meningitisa, gonoreje i trovanja hranom. Umanjuju efekat dejstva izazivača infekcija kao što su kandidijaza, atletsko stopalo i osip. Takođe, negativno deluje na viruse izazivače herpesa, HIV-a, hepatitisa C, gripa i mononukleoze. Naime, masne kiseline srednje dužine lanca, kao što je laurinska kiselina, štetno deluju na patogene mikroorganizme, bakterije, kvasce i plesni. Ovakve masne kiseline i njihovi derivati narušavaju (razaraju) lipidne membrane mikroorganizama i na taj način ih inaktiviraju.

Studije pokazuju da se zasićene masne kiseline kratkog lanca mogu koristiti prilikom lečenja zuba, čira na želucu, benigne hiperplazije prostate, genitalnih herpesa i kancera (Gopala Krishna, 2012).

Tuberkuloza i MCT

Tuberkuloza je i danas velika zdravstvena opasnost. Iako Srbija spada u red zemalja sa niskom stopom obolevanja od tuberkuloze, ipak je 2013. godine evidentirano 17 obolelih na 100.000 stanovnika (Dnevnik, 2013). Istraživanja su pokazala da masne kiseline sa lancima srednje dužine, koje su prisutne u kokosovom ulju, pokazuju antimikrobno dejstvo na široki spektar mikroorganizama, uključujući i *Mycobacterium tuberculosis*. Da bi se potvrdio antimikrobni efekat kokosovog ulja urađena je studija u kojoj je određivana *in vitro* osetljivost izolata *M. tuberculosis* na dva tipa devičanskog kokosovog ulja. Ulja su se razlikovala po sadržaju laurinske kiseline i postupcima dobijanja. Primećeno je da je u ranoj fazi bolesti jače inhibitorno dejstvo pokazalo ulje sa većim sadržajem laurinske kiseline (56%) u odnosu na ulje sa sadržajem laurinske kiseline od 47%. Međutim, u kasnijoj fazi dolazi do povećanja inhibitornog dejstva ulja sa manjim sadržajem laurinske kiseline. Sa stanovišta današnjih saznanja smatra se da se u svrhe lečenja ranog stadijuma tuberkuloze može koristiti kokosovo ulje, ali je potrebno nastaviti istraživanje u ovoj oblasti (Dalmacion i sar., 2012).

Kokosovo ulje u sprečavanju karijesa zuba

Naučnici tvrde da kokosovo ulje napada bakterije uzročnike kvarenja zuba i zbog toga se ovo ulje dodaje proizvodima za negu zuba. Testirano je antibakterijsko dejstvo kokosovog ulja u prirodnom, netaknutom obliku i kokosovog ulja tretiranog enzimima, u procesu sličnom varenju. Antibakterijsko dejstvo ulja testirano je na bakterijama iz roda *Streptococcus* koje su najčešće prisutne u ustima.

Istraživanje je pokazalo da kokosovo ulje ima jako antibakterijsko dejstvo, inhibiralo je rast većine vrsta iz roda *Streptococcus* uključujući i *S. mutans*, bakteriju koja je najčešći uzročnik kvarenja zuba.

UPOTREBA KOKOSOVOG ULJA U JESTIVE SVRHE

Kokosovo ulje je bogato zasićenim masnim kiselinama zbog čega je slabo podložno oksidacionim promjenama. Dodavanjem kokosovog ulja drugim, manje stabilnim, uljima povećava se njihova oksidativna stabilnost, što ukazuje na to da se kokosovo ulje može koristiti kao prirodni antioksidant u ovim smjesama. Trigliceridi srednje dužine lanaca hemijski su stabilni i njihovo prisustvo povećava održivost i rok trajanja krajnjeg proizvoda. Kokosovo ulje sa još nekim masnoćama koristi se za dobijanje imitacija humanog mleka i infant formule (Gopala Krishna, 2012).

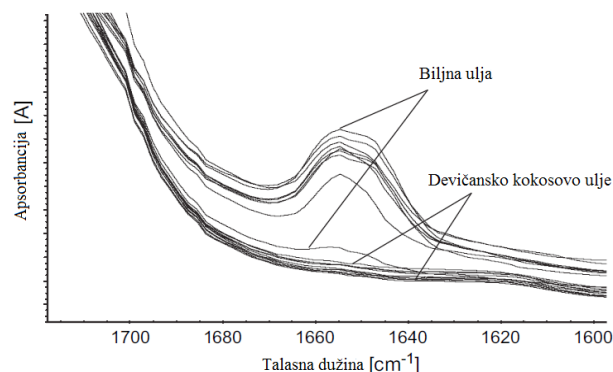
Kokosovo ulje se široko koristi i u konditorskoj industriji, posebno u proizvodnji sladoleda. U imitacijama čokolade kokosovo ulje se koristi kao zamena za kakao puter. Trigliceridi srednje dužine lanaca se koriste i za premazivanje površine krekeri jer se ponašaju kao barijera za vlagu (Laličić i sar., 2005; Gopala Krishna, 2012).

Trigliceridi srednje dužine lanaca dostupni su i kao dijetetski suplementi/dodaci ishrani. Esencijalni su nutritivni za odojčad kao i za ljude sa ozbiljnim digestivnim problemima pošto se lako vare, apsorbuju, te organizam ih lakše iskorišćava (Gopala Krishna, 2012).

AUTENTIČNOST KOKOSOVOG ULJA

Pozitivni rezultati opširnih kliničkih ispitivanja popravili su lošu reputaciju kokosovog ulja. Iz tih razloga došlo je do težnje pojedinaca da izvrše zamenu kokosovog ulja sa manje vrednim uljima, što predstavlja falsifikovanje i obmanjivanje potrošača. Međutim, Manaf i sar. (2007) su otkrili kako da spreče krivotvorenje devičanskog kokosovog ulja, pomoću FTIR metode (Furijeova infracrvena spektroskopija). Na slici 3 jasno se vidi razlika između spektralnih krivi pri talasnom broju od 1654cm^{-1} devičanskih kokosovih ulja i ostalih biljnih ulja, poput orahovog, ekstra devičanskog ma-

slinovog, sojinog, suncokretovog, susamovog, repičinog i kukuruznog ulja.



Slika 3. Spektralna analiza uzoraka devičanskih kokosovih i ostalih biljnih ulja

Figure 3. The spectral variation between virgin coconut oil samples and other vegetable oil samples

FTIR metoda je pokazala dobre rezultate u identifikaciji kokosovog ulja, međutim i dalje je bilo teško razlikovati rafinisano od devičanskog kokosovog ulja. Dayrit i sar. (2008) su koristili metodu NMR spektroskopije kako bi otkrili krivotvorenja. Odredili su nivoi slobodnih masnih kiselina, monoglicerida, diglicerida i sterola pomoću izotopa fosfor-31 nuklearne magnetne spektroskopije. Dobljeni su sledeći rezultati:

- nivo monoglicerida je kod devičanskog ulja bio 40% veći nego kod rafinisanog kokosovog ulja;
- devičansko ulje je imalo niži sadržaj diglicerida (1,5%) u odnosu na rafinisano kokosovo ulje (4,5%);
- nivo ukupnih sterola je kod devičanskog kokosovog ulja bio u proseku 0,096%, a nešto niži kod rafinisanog ulja (0,032%);
- sadržaj slobodnih masnih kiselina je bio 8 puta veći kod devičanskog kokosovog ulja.

Sadržaj masnih kiselina, monoglicerida i diglicerida su ključni parametri za razlikovanje devičanskog od rafinisanog kokosovog ulja.

Diferencijalna kalorimetrija (DSC) je još jedna metoda korišćena za određivanje autentičnosti devičanskog kokosovog ulja. U eksperimentu su korišćena tri ulja i to: sojino, suncokretovo i ulje palminih koštica, kao karakteristični predstavnici linolenskog, oleinsko-linolnog i laurinskog tipa ulja. Različite termalne krive određivale su pojedina ulja, te je bilo moguće razlikovati devičansko kokosovo

ulje. Ovom metodom bilo je moguće i određivanje razlike između kokosovog i ulja palminih koštica, koja su veoma slična (Marina i sar., 2009).

Autentičnost devičanskog kokosovog ulja je moguće dokazati i metodom elektronskog nosa (Marina, 2008).

Indeks refrakcije i FTIR spektar su važni parametri u određivanju čistoće i autentičnosti ulja. Upoređivanjem sa devičanskim maslinovim uljem, određeno je sledeće:

- indeks refrakcije je kod devičanskog maslinovog ulja bio viši nego kod devičanskog kokosovog;
- FTIR spektroskopija je dokazala da devičansko kokosovo ulje poseduje veću moć apsorpcije (Mahmood Mat Yunus i sar., 2009).

ZAKLJUČAK

Kokosov ulje i nusproizvodi se već stolicima koriste u kulinarstvu kao i u kozmetičke i medicinske svrhe. U novije vreme devičansko kokosovo ulje je steklo veliku popularnost kao funkcionalna hrana zbog određenog zdravstvenog benefita. Devičansko kokosovo ulje sadrži veliki udeo triacilglicerola srednjeg lanca koji se, za razliku od triacilglicerola dugačkog lanca, oksidišu u jetri i daju energiju. Osim toga, zbog izvrsnog antioksidativnog profila kokosovo ulje ispoljava antimikrobna i hipolipidemička svojstva. Zbog toga postoji izražena tendencija za inkorporaciju „zdravih masti“ poput kokosove u ishranu. Međutim, daljnja istraživanja su neophodna u cilju prikupljanja konačnih dokaza za kliničku primenu. Do tada se treba pridržavati principima pravilne ishrane koji predlažu umerene količine zdravih masti u našoj svakodnevnoj ishrani.

LITERATURA

1. Asian and Pacific Coconut Community (APCC). (2003). Standard for virgin coconut oil. <http://www.apccsec.org/standards.htm>.
2. Canapi, E.C., Y.T.V. Agustin, E.A. Moro, E. Pedroso Jr., M.L.J. Bendaño (2005). Coconut oil. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Editions, Ed. Fereidoon Shahidi, Vol. 2. Edible Oils, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, pp. 123-146.
3. Che Man, Y. B., A. M. Marina (2006). Medium chain triacilglycerol. In: Nutraceutical and specialty lipids and their coproducts, Ed. Fereidoon Shahidi, Boca Raton, Taylor and Francis Group, pp. 27-56.
4. Che Man, Y. B., M. I. Abdul Karim, C. T. Teng (1997). Extraction of coconut oil with *Lactobacillus plantarum*. J. Am. Oil Chem. Soc., 74: 1115-1119.
5. Che Man, Y.B., A.B. Suhardiyono Asbi, M.N. Azudin, L.S. Wei (1996). Aqueous enzymatic extraction of coconut oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 73: 683-686.
6. Codex Alimentarius (FAO/WHO) (2001). Codex Standards for Named Vegetable Oils, Codex Standard 210-1999, Codex Alimentarius, Rome, Italy.
7. Codex Alimentarius Commission. Amended. (2003). Codex Standard for Named Vegetable Oils. Codex Stan 210, p. 13.
8. Craig-Schmidt, M., M. T. White, P. Teer, J. Johnson, H.W. Lane (1993). Menhaden, coconut and corn oils and mammary tumor incidence in BALB/c virgin female mice treated with DMBA. Nutrition and Cancer, 20: 99-106.
9. Dalmacion, G., A. Ortega, I. Pena, C. Ang (2012). Preliminary study on the *in-vitro* susceptibility of Mycobacterium tuberculosis isolates to virgin coconut oil. Functional Foods in Health and Disease, 2(8): 290-299.
10. Dayrit, F. M., O.E.M. Buenafe, E.T. Chainani, I.M.S.D. Vera (2008). Analysis of monoglycerides, diglycerides, sterols, and free fatty acids in coconut (*Cocos nucifera* L.) oil by 31P NMR spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56: 5765 - 5769.
11. Dia, V. P., V.V. Garcia, R.C. Mabesa, E.M. Tecson-Mendoza (2005). Comparative physicochemical characteristics of virgin coconut oil produced by different methods. Philippine Agricultural Sciences, 88: 462 – 475.
12. Dnevnik- Dnevne novine (2013). Tuberkuloza u Srbiji pod kontrolom, 9. novembar, str. 7.
13. Domokos, J, B. Kiss (2005). A kókuszpálma (*Cocos nucifera* L.) és használata. Olaj, Szappan, Kozmetika, 54 (3): 114-117.
14. German, G. B., C.J. Dillard (2004). Saturated fats: what dietary intake? American Journal of Clinical Nutrition, 80: 550 – 559.

15. Gopala Krishna, A. G. (2012). Coconut oil: science, technology, and applications. *INFORM*, 23: 395-399.
16. Guarte, R. C., W. Muhlbauer, M. Kellert (1996). Drying characteristics of copra and quality of copra and coconut oil. *Postharvest Biology and Technology*, 9: 361-372.
17. Laličić, J., B. Rabrenović, J. Popov-Raljić, K. Pićurić-Jovanović (2005). Mogućnosti primene ulja palmine koštice u konditorskoj industriji. *Uljarstvo*, 36 (3-4): 35-40.
18. Mahmood Mat Yunus, W., Y. Fen, L.M. Yee (2009). Refractive index and Fourier transform infrared spectra of virgin coconut oil and virgin olive oil. *Am. J. App. Sci.*, 6: 328-331.
19. Malaysian Standard MS 2943 (2007). Virgin coconut oil specification. *Departments of Standards Malaysia*, pp. 2 - 3.
20. Manaf, M. A., Y.B. Che Man, N.S.A. Hamid, A. Ismail, S.Z. Abidin (2007). Analysis of adulteration of virgin coconut oil by palm kernel olein using Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Food Lipids*, 14: 111 - 121.
21. Marina, A. M. (2008). Characterization and authentication of virgin coconut oil. PhD thesis, Faculty of Food Science and Technology, University Putra Malaysia, Serdang, Malaysia.
22. Marina, A. M., Y. B. Che Man, I. Amin (2009). Virgin coconut oil: emerging functional food oil. *Trends in Food Science and Technology*, 20: 481-487.
23. Marina, A. M., Y.B. Che Man, S.A.H. Nazimah, I. Amin (2009b). Monitoring the adulteration of virgin coconut oil by selected vegetable oils using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Lipids*, 16: 50 - 61.
24. Marina, A. M., Y.B. Che Man, S.A.H. Nazimah, I. Amin, (2008). Antioxidant capacity and phenolic acids of virgin coconut oil. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. doi:10.1080/09637480802549127.
25. Naczek, M., F. Shahidi (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054: 95 - 111.
26. Naiane, F.B.A., S.K.P. Porpino, M.M.O. Monteiro, E.R.M. Gomes, V.A. Braga (2015). Coconut oil supplementation and physical exercise improves baroreflex sensitivity and oxidative stress in hypertensive rats. *Appl. Physiol. Nutr. Metab.*, 40: 1-8, dx.doi.org/101139/apnm-2014-0351.
27. Nedić Grujin, K., V. B. Vujasinović (2014). *Trans* masne kiseline u hrani. *Uljarstvo*, 45 (1): 47-59.
28. Nevin, K. G., T. Rajamohan (2004). Beneficial effects of virgin coconut oil on lipid parameters and *in vivo* LDL oxidation. *Clinical Biochemistry*, 37: 830 - 835.
29. Nevin, K. G., T. Rajamohan (2006). Virgin coconut oil supplemented diet increases the antioxidant status in rats. *Food Chemistry*, 99: 260 - 266.
30. Nevin, K. G., T. Rajamohan (2008). Influence of virgin coconut oil on blood coagulation factors, lipid levels and LDL oxidation in cholesterol fed Sprague-Dawley rats. *The European e-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism*, 3: 1 - 8.
31. O'Brien, R. D. (2004). *Fats and oils: Formulating and processing for applications*. New York.
32. Prior, I. A., F. Davidson, C.E. Salmond, Z. Czochanska (1981). Cholesterol, coconuts and diet on polynesian atolls: a natural experiment: the Pukapuka and Tokelau island studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 34: 1552 - 1561.
33. Rosenthal, A., D. L. Pyle, K. Niranjana (1996). Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme and Microbial Technology*, 19: 402-420.
34. Seneviratne, K. N., C.D. Hapuarachl, S. Ekanayake (2009). Comparison of the phenolic-dependent antioxidant properties of coconut oil extracted under cold and hot conditions. *Food Chemistry*, 114: 1444 - 1449.
35. Seneviratne, K. N., M.S. Dissanayake (2008). Variation of phenolic content in coconut oil extracted by two conventional methods. *International Journal of Food Science and Technology*, 43: 597 - 602.
36. Shankar, P., S. Ahuja, A. Tracchio (2013). Coconut oil: a review. *AgroFOODIndustry Hi Tech*. 24 (5): 62-64.

37. Szabó, L. Gy., J. Domokos, B. Kiss (2006). Az olajnövények. Szerkesztő: Kiss Béla, Olajnövények és növényolajgyártás, Mezőgazda Kiadó, Budapest, pp. 41.
38. Tangsuphoom, N., J. N. Coupland (2008). Effect of surface-active stabilizers on the microstructure and stability of coconut milk emulsions. *Food Hydrocolloids*, 22: 1233-1242.
39. Villarino, B. J., L. M. Dy, C. C. Lizada (2007). Descriptive sensory evaluation of virgin coconut oil and refined, bleached and deodorized coconut oil. *LWT-Food and Science and Technology*, 40: 193-199.
40. Vujasinović, V. (2013). Funkcionalni masni namazi – njihov značaj i kvalitet. *Uljarstvo*, 44 (1): 67-80.

FOSFOLIPIDI INDUSTRIJE ULJA

Vesna B. Vujasinović, Žarko Vrbaški

Industrija ulja u Srbiji je bazirana na tri osnovne sirovine: suncokret, soju i repicu. Sirova ulja dobijena na bazi tih sirovina sadrže određenu količinu fosfolipida/fosfatida. Slobodne masne kiseline se iz sirovih ulja uklanjaju ili destilacijom (fizička rafinacija) ili neutralizacijom pomoću baze (NaOH). Ulja koja se obrađuju procesom fizičke rafinacije moraju imati veoma nizak sadržaj fosfatida. Ovo je postignuto primenom novih tehnologija predrafinacije (degumiranja). Klasična neutralizacija sirovih ulja natrijum hidroksidom zahteva "blaži" proces degumiranja posle čega u ulju može ostati više fosfatida. Posledica toga je da industrija ulja ima niz različitih sirovih fosfatida. Ovaj pregledni rad nabraja rešenja koja su u primeni za obradu fosfatidnog taloga, razmatra cenu tih procesa i njihov uticaj na životnu sredinu. Dat je takođe i prikaz najnovijih činjenica vezanih za proizvodnju, karakteristike i primenu lecitina.

Ključne reči: fosfolipidi sirovih ulja, postupci obrade, lecitin, karakteristike, primena.

PHOSPHOLIPIDS OF THE EDIBLE OIL INDUSTRY

Edible oil industry in Serbia is based on three basic raw materials: sunflower, soybean and rapeseed. Crude oils obtained from these oilseeds contain a certain amount of phosphatides. Free fatty acids of the crude oils are removed by distillation (physical refining or by neutralisation with sodium hydroxide). Oil for physical refining must have a very low content of phosphatides. This is achieved by using some new technologies of degumming. Neutralization of the crude oil by sodium hydroxide requires degumming after which may remain more phosphatides. The result is that oil industry has a number of different crude phosphatides. This review presents the solutions that are in use for processing of crude phosphatides, consider the cost of processing and the impact on the environment.

Key words: phospholipids of crude oils, processing, lecithin, characteristics, application.

HEMIJSKI SASTAV FOSFOLIPIDA SIROVIH ULJA

Kao što je poznato fosfolipidi, PL, ili fosfatidi (oba izraza su podjednako u upotrebi) sirovih ulja (soje, suncokreta, repice) su složena smeša niza "fosfatidnih" jedinjenja i niza pratećih materija. U ovom radu, će se razmatrati najbitnije činjenice vezane za postupke izdvajanja i prerade sirovih fosfatida nastalih raznim tehnikama degumiranja/predrafinacije sirovih ulja i prezentiraće se najnoviji literaturni podaci vezani za lecitin, kao komercijalni proizvod.

Sastav sirovih fosfolipida

Dakle, sa aspekta prerade posmatra se samo okvirni sastav fosfatida pojedinih sirovih ulja kao i sadržaj neutralnog ulja i vode, a u slučaju sirovih fosfatida na bazi ulja suncokreta i sadržaj voskova. Osim toga, pri razmatranju sastava fosfatida veoma

je bitno koliko sirovi fosfatidi imaju u svom sastavu i hemikalije koje su primenjene u procesu degumiranja (limunska ili fosforna kiselina, njihove soli, kao i eventualni sadržaj natrijevih sapuna masnih kiselina). Naime, od toga veoma zavisi ne samo pH vrednost vodene faze sirovih fosfatida već i sam dalji proces njihove prerade kao i kvalitet otpadnih voda. U tabela 1 je prikazan opseg sadržaja fosfatida (kod suncokretovog sirovog ulja je dat i sadržaj voskova). Treba naglasiti da su ovi podaci samo orijentacioni, budući da sadržaj svih komponenti varira u značajnoj meri jer je u funkciji velikog broja parametara.

Kada se posmatra molekul fosfatida vidi se da je molekul glicerola vezan sa dve masne kiseline a da je treća hidroksilna grupa vezana za molekul fosforne kiseline i preko nje sa molekulama niza jedinjenja, pre svega sa fosfatidilholinom (PC), etanolaminom (PE) i inositolom (PI). Takva struktura molekule omogućava primenu fosfatida (komercijalno kao "lecitin", produkt koji je dobijen uparavanjem vode pod vakuumom), kao važnog emulgatora. U pogledu dalje prerade sirovih fosfatida je od značaja prevođenje molekula masnih kiselina u sapune putem delovanja natrijum hidroksida. Drugi pravac dorade je hidroliza do slobodnih masnih kiselina

Dr Vesna B. Vujasinović, Visoka škola za menadžment i poslovne komunikacije, Mitropolita Stratimirovića 110, Sremski Karlovci, Srbija, e-mail: vesnavujasinovic@hotmail.rs, prof. dr Žarko Vrbaški, Novi Sad, Srbija

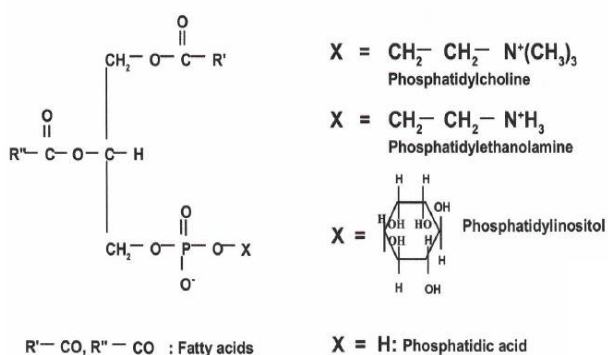
koja se vrši u kiseloj sredini. U manjoj meri postoji i niz drugih procesa koji polaze od istih sirovih fosfatida (ili posredno koristeći lecitin) i koji daju razne druge derivate fosfatida koji takođe imaju komercijalnu primenu.

Tabela 1. Sadržaj fosfatida i osnovnih komponenti lecitina različitih sirovih ulja (Logan, 2004)
Table 1. Content of phosphatides and basic components in their lecithins of different raw oils (Logan, 2004)

Sadržaj Content	Suncokretovo ulje Sunflower oil	Sojino ulje Soybean oil	Repičino ulje Rapeseed oil
Fosfor (mg/kg)	200 – 500	400 – 1200	200 – 1400
Fosfatidi (%)	0,5 – 1,3	1,0 – 3,0	0,5 – 3,5
PC *u lecitinu (%)	16	15	16
PE** u lecitinu (%)	8	11	8
PI*** u lecitinu (%)	13	10	11
Voskovi (mg/kg)	300 – 600	-	-

Udeo fosfatidil-: * holina, **etanolamina, ***inozitola u lecitinu

Na slici 1 dat je prikaz molekula fosfatida.



Slika 1. Prikaz molekula fosfatida (Nieuwenhuyzen, 2014; Dimić, 2005)

Figure 1. Presentation of phosphatide molecule (Nieuwenhuyzen, 2014; Dimić, 2005)

SASTAV INDUSTRIJSKIH UZORAKA U FUNKCIJI TEHNOLOGIJE IZDVAJANJA FOSFATIDA IZ SIROVOG ULJA

Tokom prerade sirovog ulja na neki način se moraju ukloniti iz njega fosfatidi, kao komponenta, i za to svaka uljara primenjuje svoju praksu. Nije jednostavno opisati tu praksu jer, budući da postoje razne vrste ulja koja se moraju rafinirati. U našoj zemlji, npr. to su sirova ulja od suncokreta, soje i repice. Kod svake sirovine postoji ulje koje je dobijeno presovanjem i/ili ulje dobijeno ekstrakcijom (kao i mešavina ulja sa presovanja i ekstrakcije). Za sirovo ulje suncokreta postoji još i dodatni uticaj sadržaja voskova koji zavisi od količine ljuske koja ulazi u proces proizvodnje sirovog ulja. Sadržaj voskova u nekim varijantama uklanjanja fosfatida takođe igra ulogu. Ukoliko se posmatra uklanjanje fosfatida, kao proces, postoje tri osnovne mogućnosti za njihovu dalju preradu u smislu da:

- izdvojeni fosfatidi predstavljaju sirovinu za proizvodnju lecitina i derivata lecitina;
- izdvojeni fosfatidi su komponenta sapunice u procesu neutralizacije slobodnih masnih kiselina i
- izdvojeni fosfatidi predstavljaju nusproizvod procesa rafinacije i sa njima treba nešto uraditi.

Jasno je da svaka mogućnost podrazumeva posebna tehnološka rešenja sa ciljem:

- da se izdvojeni fosfatidi prevedu u neki oblik koji ili ima neku komercijalnu primenu, ili
- da zahteva najmanje troškove prerade.

Treba napomenuti da su sirovi fosfatidi podložni mikrobiološkom zagađenju i raznim procesima razgradnje, te nisu pogodni za skladištenje i transport. Dodatno je, takođe, bitno da se posmatra utrošak energije i uticaj na životnu sredinu. Svaka fabrika ima svoje specifične uslove u kojima radi i koji diktiraju na koji način se rešava problem uklanjanja fosfatida iz sirovog ulja pre ili u toku rafinacije. Skup tih uslova u kojima fabrika ulja obavlja rafinaciju sirovih ulja određuje, pre svega, da li se slobodne masne kiseline iz sirovog ulja uklanjaju tretmanom sa lužinom (klasična alkalna rafinacija) ili se uklanjaju destilacijom tokom deodorizacije (fizička rafinacija) (Dimić, 1995). To bitno utiče i na izbor tehnologije kojom se uklanjaju fosfatidi ali i na sastav izdvojenih sirovih fosfatida ako se oni pojavljuju kao takvi. U tom smislu postoje pet osnovnih

tehnoloških rešenja (Dijkstra, 2010; Dijkstra, 1987; Rohdenburg, 1992; Kellens, 2009; Matijašević – Oštrić, 1972):

1. uklanjanje fosfatida vodom – vodena predrafinacija;
2. uklanjanje fosfatida tretmanom na hladno u rezervoarima - hladna predrafinacija;
3. uklanjanje fosfatida u sklopu neutralizacije slobodnih masnih kiselina tretiranjem ulja lužinom – kisela rafinacija;
4. uklanjanje fosfatida tretmanom ulja jakim kiselinom – kisela predrafinacija i
5. uklanjanje fosfatida tretmanom ulja sa enzimom – enzimski predrafinacija.

U okviru ovih osnovnih prilaza procesu uklanjanja fosfatida postoje niz varijanti, međutim to nije deo ovog rada, ali svako rešenje daje svoj kvalitet izdvojenog sirovog fosfatida (ili kvalitet sapunice koja uklapa i fosfatide iz sirovog ulja).

Fosfatidi, koji su polazna sirovina za proizvodnju lecitina, se dobiju uglavnom iz procesa u kojima sirovo sojino ulje tretira vodom. Ovaj postupak zahteva relativno skupu opremu jer se destilacija mora obaviti na tankom sloju, pod uslovima visokog vakuuma, a u jednoj fazi masa ima veliki skok u viskoznosti i to je osnovni uzrok visoke cene investicije (Szuhaaj, 1989). Sojin lecitin je jedan od najznačajnijih emulgatora jer ga propisi tretiraju kao prirodni proizvod i nema limita u pogledu njegove primene u prehrambenim proizvodima. Od manjeg je interesa proizvodnja lecitina na bazi sirovog ulja suncokreta i repice. I sam lecitin je sirovina iz koje se različitim hemijskim tretmanom dobijaju i drugi, specifični, emulgatori. Sirovinska baza za proizvodnju lecitina je daleko iznad mogućnosti plasmana tako da se veliki deo sirovih fosfatida soje mora preraditi i drugim postupcima osim proizvodnje lecitina. Postoji niz patentiranih rešenja koja posmatraju sirove fosfatide kao sirovinu za dobijanje jeftinih emulgatora. Uglavnom se sva rešenja svode na tretman sirovih fosfatida kiselinom ili lužinom u cilju uklanjanja dela masnih kiselina kako bi se dobili produkti koji imaju uvećanu sposobnost emulgovanja.

U slučaju da se uklanjanje slobodnih masnih kiselina iz ulja radi sa lužinom tada se i fosfatidi uklanjaju zajedno sa nastalim sapunima u sastav nusproizvoda tzv. sapunice. Sapunica se daljim dejstvom sumporne kiseline prevodi u tehničke masne kiseline koje imaju svoju komercijalnu vrednost. Kod ovih procesa neutralizacije se ulje prvo tretira kiselinom uz intenzivno mešanje, a zatim neposredno iza toga i lužinom. Fosfatidi koji su deo nastale sapunice se

daljim procesom prerade prevode u slobodne masne kiseline koje su glavna komponenta tehničkih masnih kiselina dok ostali delovi molekule fosfatida prelaze u otpadnu vodu. Tokom procesa se deo fosfatida ili uopšte ne razlaže ili samo delimično što može da ometa razdvajanje vode i tehničkih masnih kiselina. Pojavljuje se međusloj koji se mora vraćati nazad na početak prerade sapunice. Postoje i tehnološka rešenja (Red, 1978; Haas, 2002) po kojima se sapunica dodatkom lužine dodatno saponifikuje da se sve masne kiseline iz neutralnog ulja i fosfatida prevedu u sapune, i da se tako dobiju tehničke masne kiseline sa visokim procentom slobodnih masnih kiselina. To ujedno pomaže i da se redukuje pojava međusloja kod gravitacionog odvajanja masne faze od otpadne vode. Ovo je interesantno za firme koje rade i destilaciju tehničkih masnih kiselina i koje imaju interes da se nakon destilacije u destilacionom ostatku nalazi što manje neutralnog ulja (Philips i Leavens, 1978).

POSTUPCI PRERADE SIROVIH FOSFATIDA

Literatura koja obrađuje preradu sekundarnih sirovina koje nastaju u fabrikama ulja se gotovo isključivo bavi proizvodnjom lecitina i njegovih derivata i postoji vrlo skroman materijal koji tretira preradu sirovih fosfatida u nekom drugom pravcu (Niewiadomski, 1997). To otežava situaciju rafinerija koje kupuju sirova ulja jer kod njih izostaje mogućnost da se fosfatidi ubace u sačmu. Ovo posebno kada rafinerije uklanjaju slobodne masne kiseline iz ulja destilacijom, odnosno primenjuju fizičku rafinaciju a kupuju na tržištu sirovo ulje (Dimić, 1994).

Složenija je situacija ukoliko se takva linija za uparavanje vode iz sirovog fosfatida primenjuje da bi se nastali produkt ubacio u sačmu ili direktno u neki tip hrane za životinje. Tu imamo relativno skupu investiciju u aditiv koji se plasira po nižoj ceni od lecitina koji ide u humanu hranu. Ovo pojedina patentna rešenja izbegavaju time što sirove fosfatide tretiraju kiselinom ili alkalijama u cilju povećanja emulzione sposobnosti, a sve u cilju da se dobije aditiv u proizvodnji produkata koji sadrže vodu i na taj način se izbegne uklanjanje vode (Davis, 1970; Cooperland, 2002). U ovim postupcima je eliminisan uticaj sirovih fosfatida na okolinu. Mnogo je složenije pitanje uticaja na okolinu u procesima gde fosfatidi ulaze u sastav sapunice. Gotovo sva sapunica koja se proizvede dejstvom natrijum hidroksida se prerađuje

dalje razlaganjem sa sumpornom kiselinom. Tokom tog procesa se najveći deo fosfatida razlaže i otpadna voda prihvatana ne samo nastali natrijum sulfat nego i sve produkte razgradnje fosfatida (Woerfel, 1983). Ovo je posebno izraženo ukoliko se radi dodatna saponifikacija sapunice da se neutralno ulje prevede u sapune što obezbeđuje da tehnička masna kiselina ima sadržaj slobodnih masnih kiselina iznad 90%. Postoji i kod ove tehnologije više rešenja, jedno zanimljivo rešenje polazi od zamene natrijum hidroksida sa kalijum hidroksidom, koji je skuplji, ali omogućava da se otpadna voda upotrebi kao đubrivo za zemljište (Daniels, 2003).

Sadržaj vode u sirovim fosfatidima varira u veoma širokim granicama ne samo kao posledica unošenja hemikalija sa kojima izdvajamo fosfatide (kod prerade suncokretovog ulja se kod nekih tehnoloških rešenja uklanjaju istovremeno i voskovi) nego što se u separatore ubacuje i određena količina vode da se umanjí viskoznost fosfatidne mase. To rešava jedan problem i stvara novi jer se takvi vrlo razblaženi fosfatidi ne mogu ubacivati u sačmu, previše vode se mora ukloniti u procesu sušenja takve sačme, a tehnički nije jednostavno izvesti ni umešavanja. Jasno je da takva masa sirovih fosfatida ne dolazi u obzir za uparavanje vode do produkta sličnog lecitinu. Tu industrija primenjuje jedno iznuđeno rešenje tako što u jednom uslovno rečeno reaktoru (rezervoaru koji prima veliku količinu sirovog fosfatida) obezbedi da vodena faza ima nisku pH vrednost (usled unošenja neke kiseline u procesu izdvajanja fosfatida, ili naknadnim ubacivanjem kiseline). Dolazi do hidrolize fosfatida i na površini se nakupljaju kapi neutralnog ulja i slobodnih masnih kiselina koje su nastale u procesu hidrolize (u slučaju kada se radi o suncokretovom ulju tu se nalaze i voskovi). Istovremeno se na dnu otpušta kontinualno i otpadna voda (koja nosi i kiselinu sa kojom su se uklanjali fosfatidi, koja je eventualno dodavana da se snizi pH vrednost vodene faze) koja iznosi produkte razgradnje fosfatida. Ukoliko se uklanjanje fosfatida vrši sa istovremenim uklanjanjem voskova tada sirovi fosfatidi mogu imati vodenu fazu sa pH vrednosti i iznad 7 i tada vodena faza sadrži i soli (citrate, fosfate ...). Uljna faza koja se uklanja sa površine, iako ima i do 20 % slobodnih masnih kiselina i deo fosfatida (a to uzrokuje i povišen sadržaj vlage), ipak ima svoje tržište, ali nije isplativo tu uljnu fazu vraćati na rafinaciju. Ovo ide određenom brzinom, koja nije velika, i zahteva veliki volumen takvih reakcionih prostora uz postojanje problema srednjeg sloja od sirovog fosfatida koji nije reagovao i koji može da bude smetnja. Sličan pristup je patentiran

od firme De Smet (Kellens, 2010) u kome je dat i širi prikaz takvog tretmana sirovih fosfatida.

Jedna mogućnost za doradu sirovih fosfatida je i njihova delimična saponifikacija rastvorom NaOH pri vrednosti pH oko 12 – 13 koja se može obaviti tokom nekoliko sati na temperaturi ispod 95 °C (viša temperatura uzrokuje pojavu velike količine pene). Saponifikovani produkt se razlaže po istoj tehnologiji kao kod sapunice dobijene neutralizacijom ulja. Kao i kod razlaganja sapunice sa sumpornom kiselinom dolazi i do formiranja međusloja između nastale tehničke masne kiseline i vode i mora se taj međusloj vraćati nazad na početak razlaganja sapunice.

SVET LECITINA KOJI SE MENJA (Nieuwenhuyzen, 2014)

Lecitin je jedan od najčešćih fosfolipida - klasa polarnih lipida - koji održavaju životne funkcije. PL su prisutni u svim ćelijama ljudskog tela, gde imaju funkciju da regulišu transport molekula kroz ćelijske membrane. Vitalni organi, kao što je mozak su prepuni fosfolipidima, a njihov potencijal zaokuplja maštu naučnika iz oblasti medicine, farmacije i prehrambenog sektora ("zdrave" hrane) već više od jednog veka.

Reč „lecitin“ potiče od grčke reči koji označava „jaje, začetak života“. Jaje i žumance jaja su zaista veoma bogati PL, koji deluju kao aktivni emulgatori. To saznanje je dalje pokrenulo potragu za jeftinijim, daleko dostupnijim emulgatorima koji mogu zameniti jaja u prehrambenoj industriji. Lecitin poreklom iz soje osvojio je industriju hrane tokom 1940-ih godina, kada je u SAD došlo do povećanja proizvodnje i prerade soje. Od tada, soja kao izvor lecitina ima značajno veće iskorišćenje i postaje vodeća grupa emulgatora.

Široko rasprostranjeno gajenje genetski modifikovane (GM) soje, koja je započela 1995. godine, izazvalo je mnoge poremećaje u snabdevanju prehrambenog lecitina iz tradicionalnih sorti soje sa kojim su SAD i južna Amerika snabdevali evropsko tržište. U skorije vreme sve je veća potražnja za sojom zaštićenog porekla/identiteta (IP, identity-preserved) i genetski ne-modifikovanin (NGM) sojinim proizvodima i lecitinima na evropskom tržištu hrane. Zbog smanjene dostupnosti tradicionalnih NGM vrsta soje u SAD i Latinskoj Americi, gde je njihova proizvodnja u stalnom padu, došlo je do porasta potražnje za IP sojom iz drugih krajeva sveta i za lecitinima dobijenim iz suncokreta i uljane repice. Naponi da se IP proizvodi prate i kontrolišu su ogromni u svim pogledima, a pogotovu u smislu logistike, vremena i troškova.

SASTAV LECITINA DOBIJENOG OD TRI RAZLIČITE ULJARICE

Lecitin dobijen iz soje, suncokreta i uljane repice proizvodi se tako da odgovara prehrambenim standardima. Hemijske analize uključuju: materije nerastvorne u acetonu, materije nerastvorne u heksanu, kiselinski broj, peroksidni broj, sadržaj vlage, boju po Gardneru i viskozitet. Zahtevi u međunarodnoj trgovini zasnovani su na AOCS Official Methods and Recommended Practices. Fosfolipidni sastav lecitina analizira se tečnom hromatografijom visokih performansi-HPLC i ³¹P nuklearnom magnetnom rezonancom- NMR, koje pružaju dragocene informacije o karakteristikama proizvoda i emulgirajućim sposobnostima. Na primer, fosfatidilholin (PC) i lizofosfolipidi poboljšavaju stabilnost emulzije ulje-u-vodi, dok fosfatidiletanolamin (PE) ima svojstva poboljšanja emulzija voda-u-ulju.

Tabela 2. Sastav fosfolipida (%) tečnih biljnih lecitina od soje, suncokreta i repice (Nieuwenhuyzen i Tomas, 2008)

Table 2. Phospholipid composition (%) of liquid vegetable lecithins of soya, sunflower and canola (Nieuwenhuyzen and Tomas, 2008)

	Soja Soybean	Suncokret Sunflower	Repica Canola
Aceton-nerastvorljive materije (%)			
Fosfolipidi:			
fosfatidilholin	15	16	17
fosfatidiletanolamin	11	8	9
fosfatidilinozitol	10	14	10
fosfatidna kiselina	4	3	4
drugi fosfolipidi	7	6	6
UKUPNI fosfolipidi	47	47	46
Glikolipidi	11	11?	11?
Kompleks ugljenih hidrata	4	4?	4?
UKUPNO aceton-nerastvorljive materije	62	63	62
Aceton rastvorljive materije			
Ulje + dodate masne kiseline	37	36	37
Sadržaj vlage (%)	< 1	< 1	< 1
UKUPNO	100	100	100

Tipične vrednosti sastava tečnog biljnog lecitina, prikazane u tabeli 2, ukazuju na to da je sastav lecitina poreklom iz soje, suncokreta i uljane repice međusobno prilično sličan. PL zajedno sa glikolipidima i složenim ugljenim hidratima čine materije nerastvorljive u acetonu koja se dalje određuje pomoću klasične hemijske analize (AOCS Official Method Ja 4-46). Masnokiselinski (FA) sastav sve tri vrste lecitina (PL plus ulje) u najvećoj meri odgovara masno kiselinskom profilu ulja, tabela 3.

Tabela 3. Sastav masnih kiselina biljnih lecitina od soje, suncokreta i repice (Nieuwenhuyzen i Tomas, 2008)

Table 3. Fatty acid composition of vegetable lecithins of soya, sunflower and canola (Nieuwenhuyzen and Tomas, 2008)

Masna kiselina (% m/m) Fatty acid (% wt)	Soja Soybean	Suncokret Sunflower	Repica Canola
C 16:0	16	11	7
C 18:0	4	4	1
C 18:1	17	18	56
C 18:2	55	63	25
C 18:3	7	0	6
Ostale	1	4	5

Kod drugih uljarica kao što su seme pamuka, kukuruzne klice, palmino ulje, ulje palminih koštica i kokos, nizak sadržaj ukupnih PL u sirovom ulju ekonomski ne opravdava proizvodnju lecitina za komercijalnu upotrebu.

PROIZVODNJA LECITINA

U pogonima za preradu uljarica izdvaja se ulje procesom ekstrakcije pomoću organskog rastvarača iz drobljenog semena, čiji ćelijski zidovi sadrže relativno velike količine PL. Ekstrahovano ulje sadrži oko 2-3% PL (0,4-0,6% u odnosu na masu semena), koji se uklanja postupkom degumiranja/odsluzivanja. U toku odsluzivanja voda se dodaje ulju, omogućavajući da se PL rastvori (hidratišu) u težoj vodenoj fazi, a ulje sa niskim sadržajem fosfora (P<100 mg/kg, ili P<5 mg/kg u slučaju fizičke rafinacije) postaje pogodno za rafinaciju sa smanjenim troškovima. Ovo je princip izdvajanja sirovog lecitina koji se zatim suši, kako bi se dobio komercijalni lecitin, ili se vraća u sačmu.

SOJIN LECITIN

Soja je primarni komercijalni izvor lecitina. Ekstrakcija ulja iz soje vrši se u velikim postrojenjima sa kapacitetom od 1,000-6,000 tona dnevno, sa prinosom ulja od 18%. Ekstrahovano ulje se potom filtrira radi optimizacije procesa degumiranja i postizanja veće efikasnosti, kao i zbog proizvodnje lecitina sa malim zaostatkom nečistoća (zemlje, proteinskog ostatka semena), koja se izražava kao materije nerastvorne u heksanu (HI – hexan insoluble; u Sjedinjenim Američkim Državama) ili materije nerastvorne u toluenu (TI – toluene insoluble; u Evropi).

Proces degumiranja vodom daje najkvalitetniji standardni lecitin. Sirovi sluzni talog uklonjen iz ulja može da sadrži velike količine hidrolizovanih lizofosfolipida sa novim funkcionalnim osobinama. Talog sa 20-50% vode se uklanja iz ulja kontinualnim dekanterima. Lecitin se dalje suši u rotirajućim filmskim uparivačima u vremenu od oko 1-2 minuta do sadržaja vlage ispod 1%, što mu daje dugačak rok trajanja i dobru tečljivost. Proizvod se zatim brzo hladi, sprečavajući naknadno potamnjivanje. Standardni lecitin se podešava do određenog sadržaja ulja i viskoznosti i koristi se za proizvodnju modifikovanog PL, kao što su hidrolizovani, acetilovani, hidroksilovani, frakcionisani ili bezuljni lecitini.

SUNCOKRETOV LECITIN

Uljani tip suncokreta ima uglavnom crnu ljusku čvrsto prilepljenu za jezgro. Prerada semena suncokreta zahteva poseban režim, budući da je seme sitnije od soje. Efikasnost ljuštenja može da utiče na sadržaj voskova od oko 0-1% u lecitinu. Presovanje se često koristi sa namerom da se iscedi ulje i smanji njegov sadržaj u samom semenu (sa oko 40%) do 15% u pogači. Pogača se zatim ekstrahuje heksanom da bi se konačan nivo ulja smanjio ispod 0,5%. Ulje dobijeno presovanje se meša sa uljem dobijenim ekstrakcijom i zajedno se upućuju na degumiranje. Prinosi lecitina iz suncokreta je oko 0,3% u odnosu na seme. Efikasna filtracija nedegumiranog ulja je veoma značajna za dobijanje lecitina sa niskim sadržajem nečistoća HI, manjim od 0,3%.

Suncokretov lecitin je veoma dobro prihvaćena alternativa za sojin lecitin u Evropi (Lončarević i sar., 2013). Masnokiselinski profil suncokretovog lecitina je veoma privlačan. Njegov ukus je prijatan (orašast) i njegova emulziona svojstva su takođe dobra. Glavna područja uzgoja suncokreta su Argentina, Francuska, Mađarska, Ukrajina i Rusija.

LECITIN IZ ULJANE REPICE

Proizvodnja lecitina iz uljane repice veoma je slična kao i proizvodnja iz suncokreta. Najčešće se presovanje koristi da se sadržaj ulja smanji od originalnog 40% na ispod 20%, nakon čega se radi ekstrakcija organskim rastvarčem. Repica sadrži i hlorofilne komponente, tako da lecitin iz uljane repice može imati blago zelenkastu nijansu. Ovo međutim ne predstavlja problem u prehrambenim proizvodima budući da se obično upotrebljava u količini manjoj od 0,5%. Sorte repice Canola su bez ili sa minimalnim količinama eruka kiseline (C 22:1) i tioglukozida, za razliku od lecitina dobijenog iz repice sa visokim sadržajem eruka kiseline. Lecitin se koristi u ljudskoj ishrani, u hrani za životinje i tehničkoj industriji. Repičin lecitin se najčešće proizvodi u kanadskim, evropskim i kineskim pogonima.

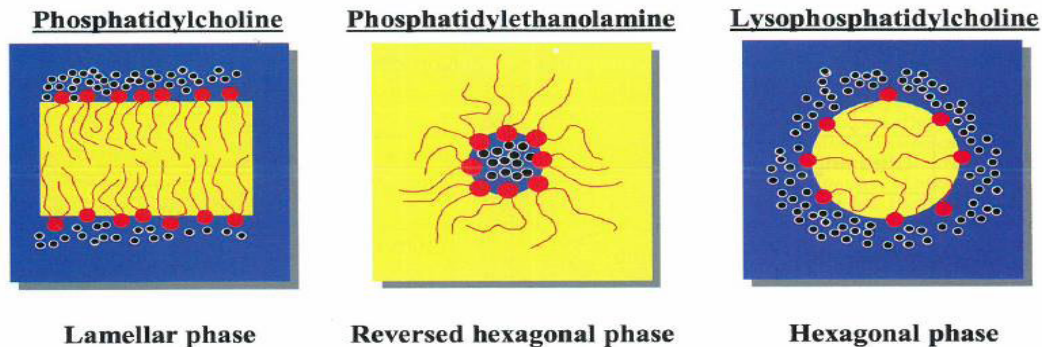
KLJUČNE KARAKTERISTIKE PL

PL su polarni lipidi sa hidrofilnim i lipofilnim delom. Oni se koncentrišu na graničnoj površini između ulja i vode i smanjuju površinski napon. Ova osobina olakšava formiranje emulzija. U prehrambenim emulzijama, mala količina (često < 0,5%) lecitina omogućava stabilnost emulzija, tako što ostvaruje interakciju sa tri glavne komponente - mastima, proteinima i ugljenim hidratima, kao i nizom drugih sastojaka koji obezbeđuju dobru teksturu proizvoda. Bitno je da se očuva stabilnost emulzija, da bi se sprečila formiranje pene, koalescencija u velikim kapljicama, sedimentacija i razdvajanje faza u roku trajanja proizvoda.

Fosfatidilholin (PC) formira lamelarni sloj u graničnom sloju između ulja i vode, za razliku od reverzne heksagonalne (obrnute šestougao) faze fosfatidiletanolamina (PE) i heksagonalne faze lizofosfolipida, slika 2.

Ovo saznanje je korisno za primenu lecitina koji je sastavljen od adaptiranih, modifikovanih ili frakcionisanih PL. Enzimatska hidroliza, acetilovanje i alkoholno frakcionisanje kao procesi koji poboljšavaju funkcionalna svojstva lecitina, imaju zajedničko da dolazi do uklanjanja ili modifikovanja "zwiterjonske" grupe PE. Modifikovani lecitin ima vrednost hidrofilno-lipofilne ravnoteže (HLB) 2-12, a ta vrednost se koristi u karakterizaciji emulgatora. Varijeteti se proizvode u industrijskim razmerama na bazi sojinog lecitina. Danas se pored sojinog lecitina sve više koriste i suncokretov lecitin i lecitin uljane repice za dobijanje standardizovanih i modifikovanih

lecitina. Naravno, prelazak na drugu vrstu lecitina ili dobavljača lecitina uvek zahteva ponovnu optimizaciju doziranja u prehranbenim recepturama, uključujući i senzorsku ocenu.



Slika 2. Fosfolipidi na graničnoj površini ulje/voda (Nieuwenhuyzen, 2014)
Figure 2. Phospholipid structures at the oil/water interface (Nieuwenhuyzen, 2014)

UPOTREBA LECITINA

Upotreba lecitina u ljudskoj ishrani, u hrani za životinje, kao i za tehničke proizvode je višestruka. Glavni oblici njegove primene i funkcija u pojedinim prehranbenim proizvodima su navedeni u tabeli 4.

Tabela 4. Pregled primene lecitina u odabranoj hrani

Table 4. Survey of lecithin application in selected foods

Primena/ Application	Funkcija/Functions
Pekarski proizvodi	Poboljšanje zapremine, disperzija masti Čvrstoća, svežina
Čokolada	Modifikacija viskoziteta
Žvakaće gume	Reologija, lepljivost, lomljivost
Instant mlečni napici/kakao	Aglomeracija (zgrudvanje), vlaženje, rastvaranje
Margarin	Protiv prskanja, emulgovanje, "topivost" u ustima (mouth feel)
Sredstvo za podmazivanje (tiganj)	Vlaženje, protiv lepljenja

Naučnici su uspešno povezali glavne funkcionalne osobine lecitina sa njihovom primenom u industriji. Industrije za proizvodnju stočnog koncentrata koriste lecitin kao emulgator u zamenu za mleko koje se koristi u ishrani teladi i prasadi, ali i kao izvor holina i energije u ishrani pilića. U farmaceutskoj industriji, sojini fosfolipidi, često bezuljni lecitinov prah ili čista PC frakcija, se koriste kao nosač raznih lekova. Ovi varijeteti lecitina se proizvode iz standardnog lecitina koji potiče kako od genetički modifikovane, tako i genetički ne-modifikovane soje i ova strategija će se nastaviti.

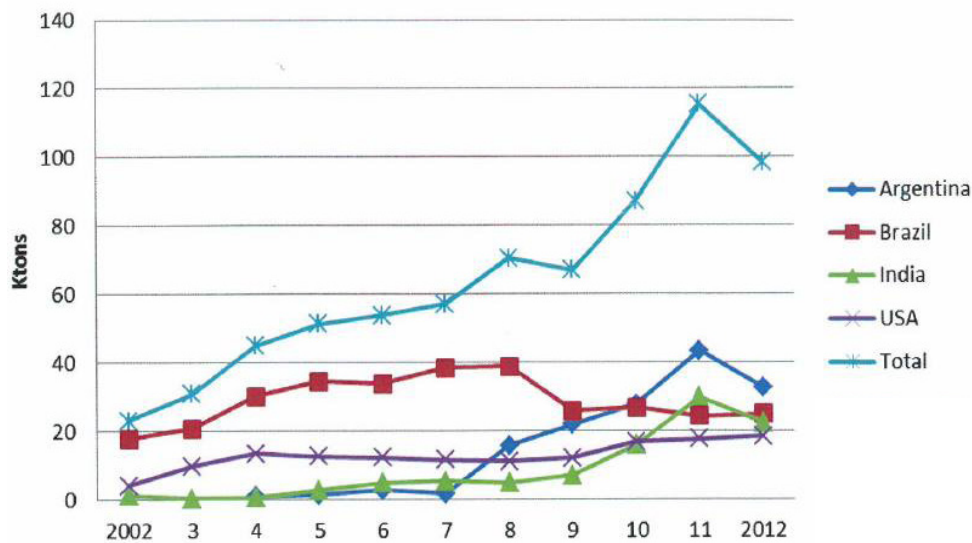
TRŽIŠTE LECITINA

Iako se tržište lecitina sporo povećava, svega 15-20% sirovih fosfolipida se prerađuje u lecithin standardnog kvaliteta ili u lecithin specijalnih karakteristika sa preporučenim tehnološkim i nutritivnim funkcijama u visokovrednim farmaceutskim i "zdravijim-prehranbenim" proizvodima, kao i proizvodima za ishranu životinja.

Promene u korist sve veće potražnje sirovine zaštićenog porekla dovele su do značajnih promena uvoza lecitina u Evropsku Uniju (EU-27). Na slici 3 su prikazani statistički podaci uvoza lecitina u EU iz četiri vodeće zemlje proizvođača u period 2002-2012. god. Podaci povećanog uvoza ukazuju na veću potrošnju, manju proizvodnju sojinog lecitina u Evropi, povećanje proizvodnje lecitina iz soje zaštićenog porekla i genetički ne-modifikovane

iz Brazila i Indije, kao i suncokretovog lecitina iz Argentine. Zamena sojinog lecitina omogućuje proizvođačima hrane da na ambalaži upakovanog

proizvoda iz nutritivne izjave izostave soju kao alergena



Slika 3. Uvoz lecitina u EU-27 iz četiri vodeće zemlje dobavljača lecitina (Nieuwenhuyzen, 2014)

Figure 3. EU-27 imports of lecithin from four leading lecithin supplier countries (Nieuwenhuyzen, 2014)

ZAKLJUČAK

Uklanjanje fosfatida iz ulja (predrafinacija, degumiranje, odsluzivanje) je uvođenjem fizičke rafinacije veoma uspešno primenjeno u nizu tehnoloških postupaka. Različita sirova ulja uz niz tehnoloških rešenja predrafinacije daju kao rezultat sirove fosfatide koji se razlikuju po količini vode, neutralnog ulja (eventualno i voskova), kao i po vrsti hemikalija sa kojima je rađeno uklanjanje fosfatida. Razlike su takođe i po pH vrednosti vodene faze u ovim sirovim fosfatidima. Pooštavanje ekoloških normi i porast cene energije u novije vreme zahtevaju i tretman tih sirovih fosfatida sa obavezom da to bude sa minimumom troškova (procesa i investicija) uz maksimalno moguće izbegavanje opterećenja otpadne vode.

Noviji i sve veći zahtevi tržišta EU za lecitinom iz genetički ne-modifikovane soje zaštićenog identiteta utiču na proizvodnju lecitina širom sveta. Pošto se količine tradicionalne NGM soje u SAD i Latinskoj Americi smanjene, proizvodnja sojinog lecitina zaštićenog identiteta iz ostalih regija, kao i lecitina od suncokreta i repice je u porastu.

LITERATURA

1. Coperland, D., W.M. Belcher (2002). Patentna dokumentacija, US6426423.
2. Daniels, R.S (2003). Patentna dokumentacija, US6632952.
3. Davis, P.A. (1970). Patentna dokumentacija, Central Soya Co, US3499017.
4. Dijkstra, A.J. (2010). Degumming Revisited . AOCs Annual Meeting & Expo, Proceedings, p. 101.
5. Dijkstra, A.J., M. Van Opstal (1987). Patentna dokumentacija, Safinco Coordination Center, US4698185.
6. Dimić, E. (2005). Hladno ceđena ulja. Monografija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
7. Dimić, E. (1995). Fizička rafinacija suncokretovog ulja. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
8. Dimić, E., Đ. Karlović, J. Turkulov (1994). Pre-treatment efficiency for physical refining of sunflowerseed oil. J. Am. Oil. Chem. Soc, 71 (12): 1357- 1361(1994)
9. Haas, M.J. (2002). Patentna dokumentacija, The USA Secretary of Agriculture, US6399800.
10. Kellens, M. (2009). Enzymes key to quality and

- profitability-Desmet Goup . World Congress of oils and Fats.
11. Logan, A. (2004). Degumming and centrifuge selection, Optimization and maintenance IUPAC – AOCS Worksop on Fats, Oils and Oilseeds Analysis and production, Alfa – Laval.
 12. Logan, A. (1985). Review of degumming and refining technologie. Alfa Laval Copenhagen A/S.
 13. Lončarević, I., B. Pajin, Lj. Dokić, D. Zarić, R. Omorjan, Z. Šereš, D. Šoronja-Simović (2013). Kvalitet mazivog kakao-krem proizvoda sa suncokretovim lecitinom. *Uljarstvo*, 44 (1): 27-33.
 14. Matijašević–Oštrić, B., Lj. Đaković, J. Turkulov, S. Jerotijević, I. Mezei (1972). Predrafinacija suncokretovog ulja uz istovremeno uklanjanje voskova. *Savetovanje industrije ulja*, Mirna, Rovinj.
 15. Niewiadomski, H., H. Szczepanska (1997). By-products and waste materials in fat technology, Ellis Horwood Ltd.
 16. Nieuwenhuyzen, van W. (2014). The changing world of lecithins. *INFORM*, 25 (4): 254-259.
 17. Nieuwenhuyzen, van W., M.C. Tomas (2008). Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110: 472-486.
 18. Philips, C.F., D.E. Leavens (1978). Patentna dokumentacija, Scm Corp., US4100181.
 19. Red, J.F.P. (1978). Patentna dokumentacija, Scm Corp., US4118407.
 20. Rohdenburg, H. (1992). Patentna dokumentacija, Krupp Maschinentechnik GmbH., EP0473985.
 21. Szuhaj, B.F. (1989). Lecitins: Source, manufacture and use. AOCS Press.
 22. Westfalia Separator Food Tec GmbH., Processing lines for the edible oil industry, Prospektni material.
 23. Woerfel, J.B. (1983). Alternatives for processing of soapstock. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60: 310 – 313.

ODABRANI PARAMETRI KVALITETA FINO USTINJENIH BARENIH KOBASICA U TIPU VIRŠLE SA RAZLIČITIM DODACIMA

Natalija Džinić, Maja Ivić, Marija Jakanović, Branislav Šojić, Nataša Radić, Vladimir Tomović, Snežana Škaljac

Barene fino usitnjene kobasice su proizvodi od mesa široko zastupljeni u ishrani stanovništva Srbije. Zbog sve većih zahteva potrošača, pred industriju mesa se postavlja zadatak da kreira proizvode sa poboljšanim nutritivnim karakteristikama čiji će i senzorski kvalitet biti prihvatljiv. Cilj rada je bio da se ispituju parametri kvaliteta hemijski sastav, sastav masnih kiselina i senzorska svojstva fino usitjenih barenih kobasica u tipu viršle sa dodatkom ω -3 masnih kiselina, prirodnih aditiva, vitamina E (alfa-tokoferola) i fitosterola. Parametri hemijskog sastava imali su različite vrednosti među različitim grupama uzoraka, ali su svi bili u skladu sa Pravilnikom o kvalitetu. Najveći sadržaj ω -3 masnih kiselina (2,14%) kao i najpovoljniji ω -6/ ω -3 odnos (6,41) imali su uzorci viršle sa dodatkom ω -3 masnih kiselina. Prosečna ukupna senzorska ocena ispitivanih viršli kretala se u opsegu od 67,78 (uzorci sa dodatkom vitamina E) do 79,28 (uzorci sa dodatkom ω -3 masnih kiselina).

Ključne reči: *fino usitnjene barene kobasice, viršle, kvalitet, hemijski sastav, masne kiseline, senzorska analiza*

SELECTED PARAMETERS OF QUALITY OF HOT-DOG-TYPE SAUSAGES WITH VARIOUS ADDITIVES

Emulsified sausages are meat products widely used in the nutrition of the Serbian population. Due to the increasing demands of consumers, the industry was given the task to create products with improved nutritional characteristics. The aim of this study was to examine some quality parameters of emulsified sausages in the type of hot dogs with the addition of ω -3 fatty acids, vitamin E (alpha-tocopherol). The investigated parameters were chemical composition, fatty acid profile and sensory properties. The chemical composition parameters had different values among different groups of samples, but they were in concordance with the Serbian Regulations. The highest content of ω -3 fatty acids (2.14%) and the most suitable ω -6/ ω -3 ratio (6.41) had samples of hot dogs with the addition of ω -3 fatty acids. Overall sensory quality of tested samples ranged from 67.78 (samples with the addition of vitamin E) to 79.28 (samples with the addition of ω -3 fatty acids).

Keywords: *cooked sausages, hot-dogs, quality, chemical composition, fatty acids, sensory properties*

UVOD

Barene kobasice se mogu svrstati u grupu najzastupljenijih proizvoda od mesa, s obzirom da ih upotrebljavaju potrošači širokih socijalnih slojeva i starosnog doba. Proizvodnja barenih kobasica čini oko 50% ukupne industrijske prerade mesa u Srbiji (1). Prema Pravilniku o kvalitetu (2) barene kobasice su proizvodi dobijeni od mesa, masnog tkiva, vezivnog tkiva, iznutrica, mehanički separisanog mesa (MSM), proizvoda od krvi i dodataka, kod kojih deo nadeva čini mesno testo ili mesna emulzija

i koji se, posle punjenja u omotače ili u kalupe, obrađuju toplotom na temperaturi pasterizacije (u pari ili vreloj vodi-unutrašnja temperatura je 71°C), sa ili bez dimljenja, ili na temperaturi kuvanja (u ključaloj vodi temperature 100°C) i sterilizacije (u pari na temperaturi većoj od 100°C, $F_0=3$). Fino usitnjene barene kobasice su proizvodi od mesa čiji je nadev fino usitnjen i koji čini mesna emulzija, ukoliko to nije drukčije propisano Pravilnikom (2).

Fino usitnjene barene kobasice u tipu viršle odlikuju se mekom teksturom, prijatnim mirisom, blagim i sočnim ukusom. Fizičko-hemijske karakteristike fino usitjenih barenih kobasica su definisane kvalitetom upotrebljenih sirovina, a pre svega kvalitetom upotrebljenog mišićnog i masnog tkiva.

Prof. dr Natalija Džinić, e-mail: natadzin@uns.ac.rs, Maja Ivić, dr Marija Jakanović, dr Branislav Šojić, prof. dr Vladimir Tomović, dr Snežana Škaljac, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bul cara lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Nataša Radić, dipl.inž. spec., Industrija mesa „Topola“, 24300 Bačka Topola, Srbija

Barene kobasice imaju visok sadržaj masti životinjskog porekla (20-30%), i kao rezultat toga, visok sadržaj zasićenih masnih kiselina. Nekoliko studija je utvrdilo da postoji veza između visoke potrošnje ovih proizvoda i pojave kardiovaskularnih bolesti, nekih vrsta raka i gojaznosti (3, 4, 5). Sprovedena su mnogobrojna istraživanja u vezi poboljšanja lipidnog profila mnogobrojnih proizvoda od mesa, među njima i fino usitnjenih barenih kobasica. Cilj je bio da se smanji sadržaj masti i/ili zamene masti animalnog porekla, standardno prisutne u proizvodima, mastima biljnog ili uljima morskog porekla čija su svojstva više u skladu sa preporukama zdravstvenih organizacija, odnosno da se smanji sadržaj zasićenih masnih kiselina (SFA), poveća sadržaj mononezasićenih masnih kiselina (MUFA) ili polinezasićenih masnih kiselina (PUFA), posebno ω -3 polinezasićenih masnih kiselina dugačkog lanca i poboljša odnos ω -6/ ω -3 polinezasićenih masnih kiselina i odnos PUFA/SFA (6,7,8).

S druge strane, masti u ishrani obezbeđuju energiju, esencijalne masne kiseline, deluju kao nosači vitamina rastvorljivih u mastima, a sa tehnološkog aspekta imaju ulogu u stabilizaciji mesnih emulzija, smanjenju kala tokom kuvanja (termičkog tretmana) i poboljšavaju aromu, teksturu, nežnost i sočnost proizvoda. Štaviše, masti imaju značajan uticaj na povezujuća svojstva, na reološke i strukturne karakteristike proizvoda od mesa (9,10).

S obzirom na sve prisutnije zahteve potrošača za pravilnom ishranom nameće se industriji mesa novi zadatak-izrada proizvoda sa smanjenim i/ili izmenjenim sastavom masnih kiselina, obogaćenih funkcionalnim dodacima.

Cilj ovog rada je ispitivanje odabranih parametara kvaliteta (hemijski sastav, sastav masnih kiselina i senzorska analiza) fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle sa različitim funkcionalnim dodacima (ω -3 masne kiseline, tokoferoli i fitosteroli) kao i fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle izrađenih sa dodatkom prirodnih aditiva.

MATERIJAL

Kao materijal u ovom radu korišćeni su uzorci fino usitnjene barene kobasice u tipu viršle. Uzorci su proizvedeni u pogonu za proizvodnju i preradu mesa „Topola“ iz Bačke Topole, Srbija, uobičajenim tehnološkim postupkom za proizvodnju ove grupe proizvoda. Ispitivanja su vršena na viršlama koje su komercijalno proizvedene (kontrolnim-k) i viršlama proizvedenim sa funkcionalnim dodacima (probni

uzorci-1, 2, 3 i 4).

Uzorak 1 je izrađen sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (0,62%); preparat se sastojao od triglicerida sa 35% ω -3-masnim kiselinama, sa 18% EPA (eikosapentaenska kiselina) i 12% DHA (dokosaheksaenska kiselina). Uzorak 2 izrađen je sa dodatkom prirodnih aditiva, za stabilizaciju boje proizvoda. Upotrebljen je ekstrakt celera koji takođe, ima i jak antibakterijski efekat. Uzorak 3 izrađen je sa dodatkom alfa-tokoferola, odnosno vitamina E (0,03%). Uzorak 4 je izrađen sa dodatkom fitosterola (2,6%).

Ispitivanja su vršena na uzorcima pre toplotne obrade za konzumaciju (označenim oznakama: Sk, S1, S2, S3 i S4) i viršlama toplotno obrađenim za konzumaciju (označenim oznakama: Kk, K1, K2, K3 i K4).

METODE ISPITIVANJA

Određivanje hemijskog sastava

Hemijski sastav (sadržaj vlage, sadržaj ukupne masti, sadržaj ukupnih proteina, relativni sadržaj proteina vezivnog tkiva u ukupnim proteinima, sadržaj ukupnog pepela) određen je u skladu sa ISO preporučenim standardima (11, 12, 13, 14, respektivno).

Određivanje masno-kiselinskog sastava

Masno-kiselinski sastav određen je GC-MS metodom (15). Nakon homogenizacije uzoraka izvršena je ekstrakcija masnih frakcija petrol-etrom (14). Izdvojene masne frakcije su saponifikovane, a masne kiseline su oslobođene i esterifikovane u prisustvu BF3 katalizatora za dalju analizu GC-MS -om (15).

Određivanje senzorskih karakteristika

Senzorsku analizu ispitivanih uzoraka izvršila je komisija od 6 članova, različitih godina starosti. Korišćen je bod sistem analitičkih deskriptivnih testova sa skalom od 0 do 5 gde svaka ocena predstavlja određeni nivo kvaliteta (tabela 1) (16). Zbog zahteva ispitivanja uvedeni su polubodovi (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5). Ocenjena su sledeća senzorska svojstva kobasica: spoljni izgled i stanje omotača, izgled i sastav preseka, boja i održivost boje, miris i ukus, tekstura i sočnost. Ocena ukupnog senzorskog kvaliteta dobijena je sabiranjem ponderisanih ocena navedenih svojstava. Ponderisana ocena dobijena je množenjem ocene za svaku osobinu odgovarajućim

koeficijentom važnosti (KV), koji za pomenuta senzorska svojstva iznosi: 3, 3, 4, 6 i 4, redom.

Tabela 1. Opis senzorskih svojstava različitih nivoa (ocena) kvaliteta (16)
Table 1. Description of sensory properties of different quality levels (score) (16)

Ocena	Opis senzorskih svojstava
5	izuzetan, tipičan, optimalni nivo kvaliteta
	u potpunosti ispunjava zahteve za optimalan kvalitet
4	uočljiva odstupanja ili neznatni nedostaci u kvalitetu
	neznatna odstupanja od optimalnog kvaliteta
3	mane ili nedostaci u kvalitetu
	odstupanje od optimalnog kvaliteta
2	izražene do veoma izražene mane ili nedostaci u kvalitetu
	primetna odstupanja od optimalnog kvaliteta
1	potpuno izmenjena, netipična svojstva, neprihvatljiv proizvod
	naglašeno izražene mane (greške)
0	vidljiva mehanička i/ili mikrobiološka zagađenost, netipični proizvod, pogrešna deklaracija i slično
	ne ocenjuje se, proizvod se eliminiše

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle

U tabeli 2 prikazan je prosečan hemijski sastav uzoraka kontrolne i oglednih grupa fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle.

Prosečan sadržaj vlage u uzorcima viršli bio je u opsegu od 62,22% (Sk) do 71,70% (S1).

Prosečna vrednost sadržaja ukupne masti je najveća kod kontrolnih uzoraka viršli (Sk) i iznosi 22,18%. Kod ovih uzoraka viršli je uočena najmanja prosečna vrednost sadržaja vode, stoga je očekivan i najveći prosečan sadržaj ukupne masti. Uzorci viršli izrađeni sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (S1) imaju najmanji prosečan sadržaj ukupne masti (7,61%). Kod ostalih uzoraka viršli prosečne vrednosti sadržaja ukupnih masti su u opsegu od 12,06% (S3) do 15,68% (S4).

Tabela 2. Hemijski sastav fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle
Table 2. Chemical composition of cooked sausages

Parametar	Jed. mere	Grupe barenih kobasica				
		Sk	S1	S2	S3	S4
Sadržaj vlage	%	62,22±0,14*	71,70±0,46	70,04±0,16	71,36±0,13	65,5±0,12
Sadržaj ukupne masti	%	22,18±0,04	7,61±0,02	13,75±0,02	12,06±0,03	15,68±0,12
Sadržaj ukupnih proteina	%	11,05±0,05	13,72±0,02	12,85±0,02	12,04±0,01	12,12±0,02
Relativni sadržaj proteina vezivnog tkiva u ukupnim proteinima	%	25,00±0,01	4,53±0,02	8,76±0,02	8,6±0,13	8,58±0,05
Sadržaj ukupnog pepela	%	3,06±0,01	3,46±0,02	2,36±0,01	2,71±0,01	2,91±0,01
Energetska vrednost (na 100 g)	kJ	1033,84	574,48	744,20	682,01	850,63
	kcal	249,78	137,41	179,15	164,02	204,76

* srednja vrednost rezultata merenja±standardna devijacija

Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa (2) za fino usitnjene barene kobasice i srodne proizvode u čiju grupu spadaju i analizirane viršle propisuje minimalan sadržaj ukupnih proteina (UP) od 10%. Iz rezultata prikazanih u tabeli 2 vidi se da ni u jednom analiziranom uzorku viršli sadržaj ukupnih proteina nije manji od propisanog. Prosečan sadržaj ukupnih proteina u analiziranim uzorcima kretao se od 11,05% u kontrolnim uzorcima viršli (Sk) do 13,72% u uzorcima viršli proizvedenih sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (S1).

Prema Pravilniku o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa (2) za fino usitnjene barene kobasice i srodne proizvode relativan sadržaj proteina vezivnog tkiva (RSPVT) u proteinima mesa ne sme biti veći od 25%. Iz rezultata prikazanih u tabeli 2 vidi se da kontrolni uzorci (Sk) imaju maksimalnu dozvoljenu vrednost sadržaja RSPVT u UP (25%), dok su kod ostalih uzoraka te vrednosti niže od maksimalno dozvoljene. Najmanja vrednost sadržaja RSPVT u UP je kod uzoraka viršli proizvedenih sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (S1) i iznosi 4,53%. Kod ostalih uzoraka vrednosti RSPVT u UP su ujednačene i kreću se u intervalu od 8,58% (S4) do 8,76% (S2).

Iz rezultata prikazanih u tabeli 2 može se uočiti da su prosečne vrednosti sadržaja ukupnog pepela kod uzoraka viršli ujednačene i da su u intervalu od 2,36% (S2) do 3,46% (S1).

Uzorci sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (S1) imali su očekivano najnižu energetska vrednost 574,48kJ (137,41kcal), jer su imali i najmanji sadržaj ukupne masti. Najveću energetska vrednost imali su kontrolni uzorci (Sk) 1033,84kJ (249,78kcal), ujedno i uzorci sa najvećim sadržajem ukupne masti.

Sastav masnih kiselina fino usitjenih barenih kobasica u tipu viršle

U tabeli 3 prikazan je masnokiselinski sastav fino usitjenih barenih kobasica u tipu viršle. Sastav masnih kiselina se razlikovao između kontrolnih uzoraka (Sk) viršli i probnih uzoraka viršli (S1, S2, S3 i S4). Najzastupljenije masne kiseline u kontrolnim uzorcima bile su mononezasićene masne kiseline (47,06%), među njima oleinska kiselina (39,44%), zatim zasićene masne kiseline (40,54%), među njima palmitinska kiselina (25,18) pa polinezasićene masne kiseline (12,03%), među njima linolenska kiselina (10,38%). Mononezasićene i polinezasićene masne kiseline činile su 59,09% ukupnih masnih kiselina u kontrolnim uzorcima viršli.

Sandoval i sar. (17,18) su, takođe, u kontrolnim

uzorcima ispitivanih frankfurtera koji spadaju u istu grupu proizvoda kao i viršle ispitivane u ovom radu, dobili sličan profil masnih kiselina sa najvećim sadržajem mononezasićenih masnih kiselina (oleinska kiselina), zatim zasićenih masnih kiselina (palmitinska kiselina) i najmanjim sadržajem polinezasićenih masnih kiselina (linolenska kiselina). Sadržaj mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina u kontrolnim uzorcima frankfurtera iznosio je 63,00% ukupnih masnih kiselina (17). Slične rezultate profila i sadržaja masnih kiselina kontrolnih uzoraka „Bologna“ kobasica dobili su i Berasategi i sar. (8).

Najveći sadržaj ukupnih zasićenih masnih kiselina imali su uzorci viršli S1 (46,40%). Kod ostalih uzoraka vrednosti sadržaja ukupnih zasićenih masnih kiselina bile su ujednačene i u opsegu od 40,54% (Sk) do 42,6% (S3).

Sadržaj ukupnih mononezasićenih masnih kiselina je najmanji kod uzoraka viršli sa dodatkom ω -3 masnih kiselina S1 (36,98%), a najveći kod kontrolnih uzoraka viršli Sk (47,06%). Vrednosti sadržaja ukupnih mononezasićenih masnih kiselina ostalih uzoraka su u opsegu 43,83% (S4) do 45,27% (S2).

Najveći sadržaj ukupnih polinezasićenih masnih kiselina je uočen kod uzoraka viršli S1 (15,86%). Sadržaj ukupnih polinezasićenih masnih kiselina kod ostalih uzoraka viršli je u opsegu od 12,03% (Sk) do 15,05% (S4).

Sadržaj ukupnih ω -3 masnih kiselina je najveći kod uzoraka viršli S1 (2,14%). Ovakav rezultat je očekivan, jer su ovi uzorci viršli proizvedeni sa dodatkom ω -3 masnih kiselina. Najmanji sadržaj je zabeležen kod kontrolnih uzoraka Sk (0,48%). Kod ostalih uzoraka viršli vrednosti sadržaja ukupnih ω -3 masnih kiselina su ujednačene i u opsegu su od 0,57% (S3) do 0,60% (S2).

Najveće vrednosti sadržaja ukupnih ω -6 masnih kiselina zabeležene su kod uzoraka viršli S4 (14,47%), dok su najmanje vrednosti zabeležene kod kontrolnih uzoraka (11,55%).

Prevelike količine ω -6 polinezasićenih masnih kiselina i veoma visok odnos ω -6/ ω -3 promovise patogenezu mnogih bolesti, uključujući kardiovaskularne bolesti, kancer, zapaljenske i autoimune bolesti, dok povećane količine ω -3 masnih kiselina, odnosno nizak ω -6/ ω -3 odnos ima supresivni efekat na nabrojane bolesti (19). Iz tabele 3 vidi se da je najpovoljniji odnos ω -6/ ω -3 masnih kiselina zabeležen kod uzoraka viršli S1 (6,41), proizvedenih sa dodatkom ω -3 masnih kiselina. Najmanje povoljan odnos ω -6/ ω -3 masnih kiselina je zabeležen kod uzoraka viršli S4 (24,95), izrađenih sa dodatkom fitosterola.

Berasategi i sar. su dobili vrednost odnosa ω -6/ ω -3 masnih kiselina kod kontrolnih uzoraka „Bologna“ kobasica 17.27 (8), dok su Sandoval i sar. za kontrolne uzorke frankfurtera dobili vrednost 9.61 (17). Trenutna preporuka zdravstvenih organizacija je da ovaj odnos treba da bude oko 4 i niži (20).

Tabela 3. Sastav masnih kiselina fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle
Table 3. Fatty acid profile of cooked sausages

Masna kiselina (% m/m)	Grupe barenih kobasica				
	Sk	S1	S2	S3	S4
C14:0	1,06	1,29	1,17	1,13	1,08
C15:0	0,04	0,07	0,07	0,07	0,07
C16:0	25,18	26,42	24,80	25,14	24,42
C17:0	0,27	0,25	0,36	0,38	0,35
C18:0	13,79	18,14	14,65	15,67	14,63
C20:0	0,20	0,23	0,21	0,21	0,18
Ukupne zasićene masne kiseline	40,54	46,40	41,26	42,60	40,73
C16:1	2,20	2,28	2,10	2,03	1,98
C18:1 cis-9	39,44	30,64	38,11	37,26	37,46
C18:1 cis-11	4,52	3,52	4,39	4,26	3,76
C20:1	0,90	0,54	0,67	0,64	0,63
Ukupne mononezasićene masne kiseline	47,06	36,98	45,27	44,19	43,83
C18:2 ω -6	10,38	12,93	11,48	11,28	13,44
C18:3 ω -3	0,40	0,60	0,51	0,49	0,50
C18:3 ω -6	/	0,06	0,04	0,04	/
C20:3 ω -3	0,08	0,11	0,09	0,08	0,08
C20:3 ω -6	0,50	0,31	0,31	0,30	0,45
C20:2	0,67	0,42	0,55	0,51	0,58
C20:5 ω -3	/	0,73	/	/	/
C22:5 ω -3	/	0,19	/	/	/
C22:6 ω -3	/	0,51	/	/	/
Ukupne polinezasićene masne kiseline	12,03	15,86	12,98	12,7	15,05
Ukupne ω -3 masne kiseline	0,48	2,14	0,60	0,57	0,58
Ukupne ω -6 masne kiseline	11,55	13,72	12,38	12,13	14,47
Odnos ω -6/ ω -3 masnih kiselina	24,06	6,41	20,63	21,28	24,95
C22:1+ C20:4	0,36	0,75	0,50	0,52	0,39

Senzorske ocene fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle

Tabela 4. Senzorske ocene fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle
Table 4. Sensory scores of cooked sausages

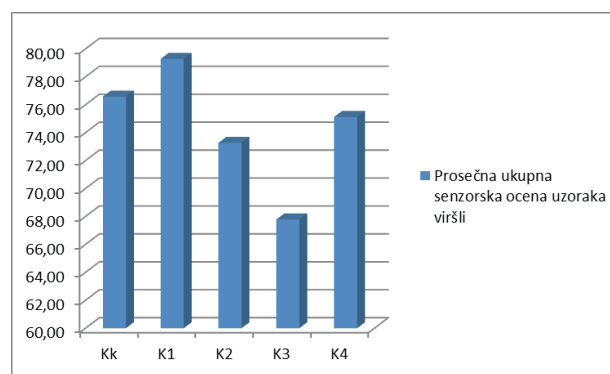
Osobina	Grupe barenih kobasica				
	Kk	K1	K2	K3	K4
Spoljni izgled	4,58±0,14*	3,91±0,14	3,75±0,0	4,00±0,0	4,33±0,14
Izgled i sastav preseka	4,08±0,14	4,25±0,25	3,58±0,28	3,00±0,0	3,41±0,14
Boja i održivost boje	4,16±0,14	4,33±0,14	3,66±0,14	3,66±0,14	3,75±0,0
Miris i ukus	3,16±0,28	3,58±0,14	3,50±0,25	3,25±0,25	3,41±0,14
Tekstura i/ili sočnost	3,75±0,0	4,00±0,0	3,91±0,14	3,16±0,14	4,11±0,12

* srednja vrednost rezultata merenja±standardna devijacija

Iz tabele 4 vidi se da kontrolni uzorci viršli (Kk) imaju najveću ocenu spoljnog izgleda (4,58). Opseg srednjih vrednosti (ocena) spoljnog izgleda kod ostalih uzoraka viršli je od 3,75 (K2) do 4,33 (K4).

Najveće numeričke srednje vrednosti (ocene) izgleda i sastava preseka imaju uzorci viršli proizvedeni sa dodatkom ω-3 masnih kiselina K1 (4,25) i kontrolni uzorci viršli Kk (4,08). Ovi uzorci se razlikuju od uzoraka K2 (3,58) i K4 (3,41), kao i od uzoraka K3 (3,00), proizvedenih sa dodatkom tokoferola. Iz tabelarno prikazanih rezultata se vidi da najveće numeričke srednje vrednosti boje i održivosti boje imaju uzorci viršli Kk (4,16) i K1 (4,33). Ove vrednosti su veće od prosečnih vrednosti boje i održivosti boje uzoraka K2 (3,66), K3 (3,66) i K4 (3,75). Ocene mirisa i ukusa su kod svih uzoraka viršli bile ujednačene i ukazivale na odstupanje od optimalnog kvaliteta. Naime, bile su u opsegu od 3,16 (Kk) do 3,58 (K1). Najveću numeričku srednju vrednost teksture i/ili sočnosti imali su uzorci viršli K4 (4,11), proizvedeni sa dodatkom fitosterola. Najmanju vrednost teksture i/ili sočnosti imaju uzorci K3 (3,16), proizvedeni sa dodatkom tokoferola. Opseg srednjih vrednosti teksture i/ili sočnosti kod ostalih uzoraka je od 3,75 (Kk) do 4,00 (K1).

Prosečne ukupne senzorske ocene uzoraka prikazane su na slici 1.



Slika 1. Prosečna ukupna senzorska ocena uzoraka fino usitnjenih barenih kobasica u tipu viršle
Figure 1. Average total sensory evaluation of cooked sausages

Iz prikazane slike 1 vidi se da najveću ukupnu senzorsku ocenu imaju uzorci viršli K1 (79,28), proizvedeni sa dodatkom ω-3 masnih kiselina. Uzorci viršli K3 proizvedeni sa dodatkom tokoferola, okarakterisani su najnižom ukupnom senzorskom ocenom (67,78), dok uzorci viršli Kk (76,67), K2 (73,33) i K4 (75,22) imaju približno iste vrednosti ukupne senzorske ocene.

ZAKLJUČAK

Parametri hemijskog sastava imali su različite vrednosti među različitim grupama uzoraka, ali su sa aspekta sadržaja ukupnih proteina i relativnog sadržaj proteina vezivnog tkiva u ukupnim proteini svi uzorci bili u skladu sa odredbama Pravilnika.

Energetska vrednost je bila u intervalu od 574,48kJ (137,41kcal) kod uzoraka sa dodatkom ω -3 masnih kiselina (S1) do 1033,84kJ (249,78kcal) kod kontrolnih uzoraka (Sk). Najveći sadržaj ω -3 masnih kiselina (2,14%) kao i najpovoljniji ω -6/ ω -3 odnos (6,41) imali su uzorci viršli sa dodatkom ω -3 masnih kiselina. Ovi uzorci, takođe, imali su i najveću prosečnu ukupnu senzorsku ocenu. Ostali probni uzorci imali su nižu prosečnu ukupnu senzorsku ocenu od kontrolnih uzoraka.

LITERATURA

- Šojić, B.V., Petrović Lj S., Pešović B.M., Tomović V.M., Jokanović M.R., Džinić N.R. (2011). The influence of inulin addition on the physico-chemical and sensory characteristics of reduced-fat cooked sausages. *Acta Periodica Technologica*, 42: 157–164.
- Pravilnik o kvalitetu usitnjenog mesa, poluproizvoda od mesa i proizvoda od mesa (Pravilnik je objavljen u Službenom listu SCG, br. 31/2012).
- Faria, M.O, Cipriano T.M., Cruz A.G., Santos B.A., Pollonio M.A.R., Campagnol P.C.B. (2015). Properties of bologna-type sausages with pork back-fat replaced with pork skin and amorphous cellulose. *Meat Science*, 104:44-51.
- Cengiz, E., Gokoglu N. (2005). Changes in energy and cholesterol contents of frankfurter-type sausages with fat reduction and fat replacer addition. *Food Chemistry*, 91: 443-447.
- Alison, J., McAfee A.J., McSorley E.M., Cuskelly G.J., Moss B.W., Wallace J.M.W., Bonham M.P., Fearon A.M. (2010). Red meat consumption: An overview of the risks and benefits. *Meat Science*, 84: 1-13.
- Bloukas, J.G, Paneras E.D. (1993). Substituting Olive Oil for Pork Backfat Affects Quality of Low-Fat Frankfurters. *Journal of Food Science*, 58: 705-709.
- Choia, Y.S., Parkb K.S., Kimb H.W., Hwangb K.E., Songb D.H., Choib M.S., Leeb S.Y., Paikb H.D., Kim C.J. (2013). Quality characteristics of reduced-fat frankfurters with pork fat replaced by sunflower seed oils and dietary fiber extracted from makgeolli lees. *Meat Science*, 93: 652-658.
- Berasategi, I., Legarra S., Ciriano M.G.I., Rehecho S., Calvo M.I., Caverro R.Y., Navarro-Blasco I., Ansorena D., Astiasarán I. (2011). High in omega-3 fatty acids bologna-type sausages stabilized with an aqueous-ethanol extract of *Melissa officinalis*. *Meat Science*, 88: 705-711.
- Hughes, E., Cofrades S., Troy D.J. (1997). Effects of Fat Level, Oat Fibre and Carrageenan on Frankfurters Formulated with 5, 12 and 30% Fat. *Meat Science*, 45: 273-281.
- Luruena-Martinez, M.A., Vivar-Quintana A.M., Revilla I. (2004). Effect of locust bean/xanthan gum addition and replacement of pork fat with olive oil on the quality characteristics of low-fat frankfurters. *Meat Science*, 68: 383-389.
- ISO (1998) Određivanje sadržaja vlage, 1442:1998. ISO, Ženeva, Švajcarska.
- ISO (1992) Određivanje sadržaja azota, 937:1992. ISO, Ženeva, Švajcarska.
- ISO (2002) Određivanje sadržaja hidroksiprolina, 3496:2002. ISO, Ženeva, Švajcarska.
- ISO (1992) Određivanje sadržaja ukupne masti, 1443:1992. ISO, Ženeva, Švajcarska.
- Bannon, C.D., Craske J.D., Hai N.T., Harper N.L., O'Rourke K.L. (1982). Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability II Methylation of oils and fats with boron trifluoride-methanol. *Journal of chromatography*, 247: 63–70.
- Popov-Raljić, J. (2013). *Senzorna analiza hrane i pića*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za geografiju, turizam i hotelijerstvo, Novi Sad, str. 151-153.
- Sandoval, L.S., Cofrades S., Pérez C.R.C., Solas M.T., Colmenero F.J. (2013). Healthier oils stabilized in konjac matrix as fat replacers in n-3 PUFA enriched frankfurters. *Meat Science*, 93: 757-766.
- Sandoval, L.S., Cofrades S., Capillas C.R., Colmenero F.J. (2015). Filled hydrogel particles as a delivery system for n-3 long chain PUFA in low-fat frankfurters: Consequences for product characteristics with special reference to lipid oxidation. *Meat Science*, 110: 160-168.
- Simopoulos, A.P. (2002). The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 56: 365–379.
- Wood, J., Richardson R., Nute G., Fisher A., Campo M., Kasapidou E., et al. (2004). Effects of fatty acids on meat quality: A review. *Meat Science*, 66: 21–32.

PRIMENA KISEONIKA U PRIMARNOJ PRIPREMI VODE ZA PIĆE

Olivera Kalabić, Stevan Rausavljević, Čedomir Pešić

U okviru implementacije novih smernica EU koje se odnose na vodu za piće, u evropsko zakonodavstvo 2003. godine su uneti pooštreni zahtevi u pogledu kvaliteta ove izuzetno značajne namirnice. Fizičko hemijski i mikrobiološki kvalitet vode za piće definisan je evropskom direktivom (98/83/EC), a kod nas Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ, br.42/98 i 44/99), te stoga, vrednosti moraju ostati u propisanim granicama sve do krajnjeg potrošača. Poboljšanje kvaliteta vode bez nepoželjnih nusprodukata ili nečistoća danas je moguće ostvariti primenom gasova. U ovom radu prikazaće se način primene kiseonika u pripremi vode za piće za potrebe proizvodnje u Sojaproteinu u Bečeju.

Ključne reči: voda za piće, nusprodukti, gasovi, kiseonik

APPLICATION OF OXYGEN IN PREPARATION OF DRINKING WATER

In order to implement new European Union rules regarding water of drinking quality, European legislation has introduced stricter laws defining criteria for quality of this vital liquid. Physically-chemical and microbiological quality of drinking water has been regulated by European directive (98/83/EC), and in our country by National legislation (Sl. list SRJ, br.42/98 i 44/99), thus values must remain within determined boundaries till the final consumer. Improving quality of water without undesirable by-products or impurities is possible to achieve applying gasses. This paper aims to show application of oxygen in preparation of drinking water for the needs of production in factory Sojaprotein in Becej.

Key words: drinking water, by-products, gasses, oxygen

UVOD

Priprema vode do kvaliteta vode za piće u AD Sojaproteinu, se sastoji od sledećih faza: aeracije, filtracije na peščanim filterima, UV dezinfekcije, dezinfekcije sa natrijum-hipohloritom. Pomenuta tehnologija je vremenom pokazala da je neophodno unapređenje i to prvenstveno sa aspekta uklanjanja amonijaka iz sirove vode koji u većini slučajeva dostiže i vrednost od i preko 3 mg/l.

Proces uklanjanja amonijaka iz vode je veoma kompleksan, ali i sa druge strane, osetljiv, i se svodi na oksidaciju, u prvoj fazi do nitrita, a u drugoj do nitrata, uz pomoć nitrifikacionih bakterija, *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Razmatrane su različite mogućnosti uklanjanja amonijaka, od hlorisanja preko prevojne tačke, zatim primena jonske izmene i oksigenacije putem ubacivanja tečnog i gasovitog kiseonika. Imajući u vidu sve prednosti i nedostatke svakog od rešenja, došlo se do zaključka da je jedino oksigenacija potpuno opravdana sa svih aspekata, a posebno sa aspekta oksidacije amonijaka.

Olivera Kalabić, e-mail: Olivera.Kalabic@victoriagroup.rs, Stevan Rausavljević, Čedomir Pešić, Sojaprotein AD, Bečej

Cilj ovog rada je da se ukaže na efekte primene tečnog i gasovitog kiseonika u pripremi vode za piće sa aspekta uklanjanja amonijaka.

Opis tehnološkog postupka oksigenacije

Sirova voda sadrži više različitih polutanata (amonijak, gvožđe, mangan, arsen, organske materije) koji zahtevaju prisustvo kiseonika kako bi se oksidacijom preveli u oblik u kome se lako mogu odstraniti iz tretirane vode.

Potreba za uvođenjem nove faze u tehnološkom delu je proistekla iz nedostatka sadržaja kiseonika u zbirnoj sirovoj vodi. Uzimajući u obzir sadržaj amonijaka iz sirove vode i sadržaja amonijaka iz oksidovane organske materije, stehiometrijski je dobijeno da ukupna količina kiseonika potrebna za nitrifikaciju amonijaka iznosi 16,34 mg, što ako bi se računalo na maksimalni kapacitet od 165 m³ vode/h, iznosi 2,71 kg/h, odnosno 65 kg/d.

Rastvorljivost kiseonika iz čistog kiseonika je oko 4,5 puta veća nego iz vazduha, te stoga ne postoje prepreke da se u sistem unese projektovana količina kiseonika neophodna za oksidaciju.

Uvođenje čistog kiseonika u sistem se može obavljati na dva načina. Prvi način bi bio da se uzme

deo toka vode nakon aeracije i retenzije i pod nešto višim pritiskom (2,0-2,5 bar) prođe kroz oksigenator. Voda obogaćena kiseonikom bi se vraćala u tok prema filterima.

Druga varijanta je da se celokupna količina vode sa aeracije prođe kroz oksigenator (1,5 bar) i zatim, vrati na filtere. Usvojena je druga varijanta iz razloga malih investicionih troškova, preciznije kontrole željene doze kiseonika, povoljnijih eksploatacionih troškova.

Za izbor tipa oksigenatora važno je zadržavanje vode odnosno brzina protoka vode kroz uređaj. Po preporukama proizvođača opreme brzina treba da bude između 0,07 i 0,14 m/s. Shodno kapacitetu bunara, kvalitetu vode i preporukama proizvođača opreme, izabaran je tip oksigenatora OX 200, kapaciteta 140-260 m³/h sa brzinom proticaja od 0,1 m³/s za radni kapacitet i potrebnom količinom kiseonika od 2,71 kg O₂/h.

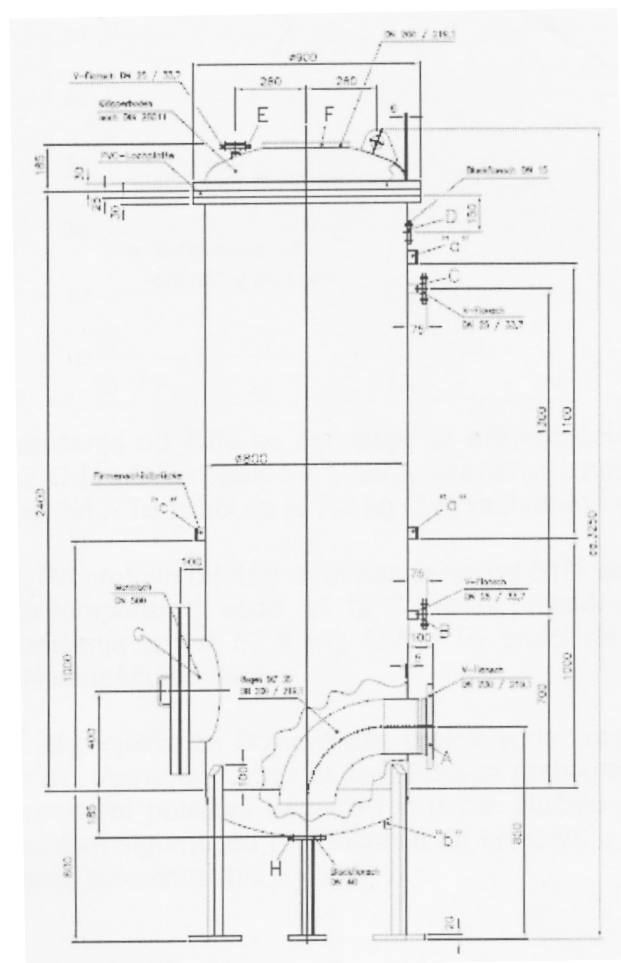
Unutar oksigenatora (slika 1) voda se razliva kroz perforiranu ploču, a dispergovane kapljice vode propadaju kroz atmosferu kiseonika. Pri ovom kontaktu voda apsorbira kiseonik. Brzina protoka vode je 0,1 m/s u silaznom toku, pri kojem se osigurava da neće doći do uvlačenja gasa u donji deo posude gde voda izlazi.

Voda koja dolazi na oksigenator je prošla kroz aeraciju, u kojoj je došlo i do oslobađanja gasova, jer u slučaju da je podzemna voda prezasićena sa CO₂ ili N₂ može doći do stripovanja gasova unutar oksigenatora, čime bi došlo do razređivanja atmosfere kiseonika.

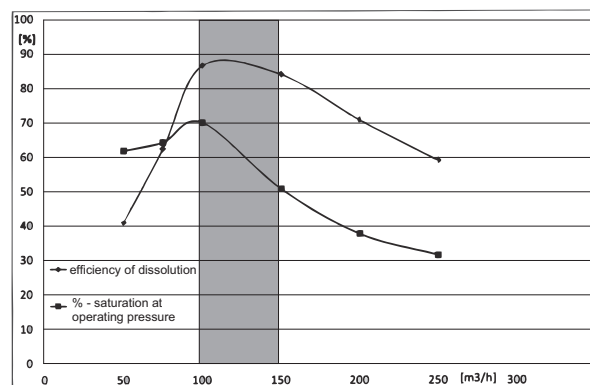
Messer je 1992. godine razvio projekat i sva neophodna merenja obavio na OX 200. Rad je detaljno opisao rastvaranje kiseonika u zavisnosti od zasićenja vode i protoka. Rezultati istraživanja prikazani su na dijagramu (slika 2) i na osnovu njega su izvedeni sledeći zaključci:

- pri protoku od 100 m³/h zasićenje od 70% se ostvaruje sa efikasnošću rastvaranja od 86%. Za temperaturu vode od 12 °C i radni pritisak od 1 bar-g zasićenje iznosi do 103 mgO₂/l. U ovom slučaju, 70% zasićenja iznosi do 72 mgO₂/l, odnosno 7,2 kgO₂/h.

- pri protoku od 150m³/h zasićenje od 51% ostvaruje se sa efikasnošću rastvaranja od 84%. Za temperaturu vode od 12°C i radni pritisak od 1 bar-g zasićenje iznosi 103 mgO₂/l. U ovom slučaju 51% zasićenja iznosi 52,5 mgO₂/l, odnosno, 7,9 kgO₂/h.



Slika 1. Šematski prikaz oksigenatora
Figure 1. Scheme of oxygenator



Slika 2. Zavisnost zasićenja i efikasnosti rastvaranja u %
Figure 2. Dependence of saturation and efficiency of dissolution in %

Protok vode u fabrici vode u Sojaproteinu se kreće od 100-150 m³/h. Potrebna količina kiseonika za oksidaciju svih prisutnih materija iznosi 2,71

kgO₂/h. Pošto je nominalni potrebni kapacitet manji od polovine mase prenosa, obezbeđeno je da je efikasnost rastvaranja veća od 95 % i da kiseonika ne napušta kolonu u vidu mehurića kroz izlaz oksigenatora.

PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

Prvobitni projekat pripreme vode u Sojaproteinu je pretrpeo promene, jer se tokom rada pokazalo da se amonijak ne može skinuti do propisane granice od 0,10 mg/l. Zapravo, najveći problem je bio nedostatak kiseonika u sistemu neophodnog za oksidaciju amonijaka, koji je u većini slučajeva bio oko ili preko 3 mg/l. Prirodna aeracija sa degazacijom omogućila je delimično izdvajanje gasova i rastvorljivost kiseonika od oko 7 mgO₂/l, što je bilo nedovoljno za oksidaciju svih prisutnih materija, a to su amonijak, gvožđe, mangan, arsen i organske materije.

Nedostatak kiseonika se najviše odrazio na formiranje korisnih bakterija u pešćanim filterima zaduženih za uklanjanje amonijaka iz vode. Gvožđe, mangan i arsen u sirovoj vodi su na samoj granici maksimalno dozvoljene koncentracije prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti za piće, i tokom rada postrojenja bilo je evidentno da dolazi do njihovog uklanjanja. Amonijak je, baš iz razloga, visoke koncentracije u sirovoj vodi, zahtevao znatno veću količinu kiseonika od 16,25 mg/l, koja se nije mogla

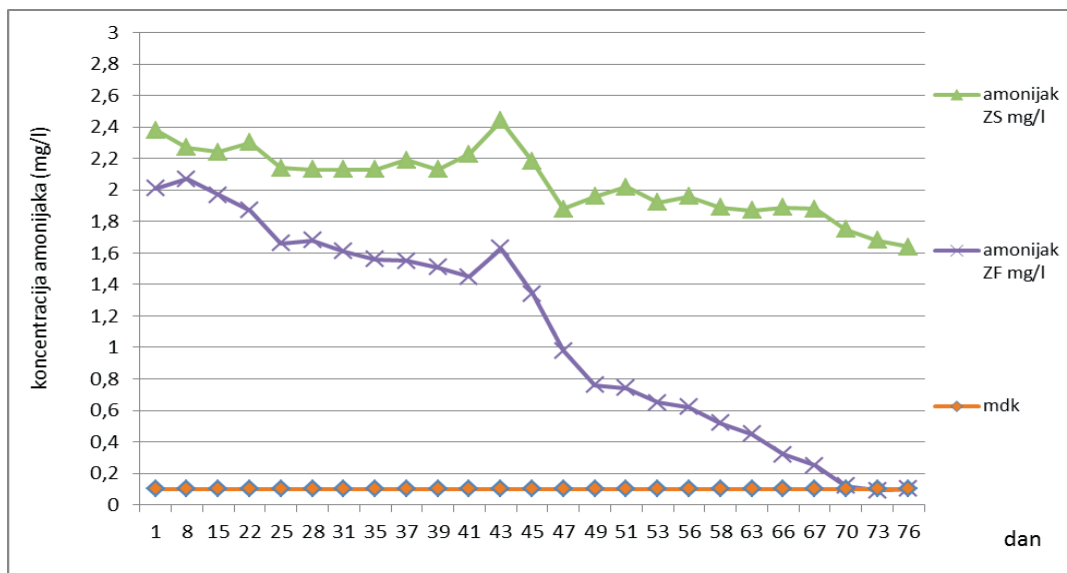
obezbediti iz prirodne aeracije, zbog ograničene rastvorljivosti kiseonika u vodi na datoj tempertauri.

Kao što je napred navedeno, prvobitan projekat je unapređen sa delom oksigenacije, prema kojem se kompletna količina voda sa aeracije provodi kroz oksigenator, u kojem se zasićuje odgovarajućom količinom kiseonika neophodnim za oksidaciju. Sistem se kiseonikom snabdeva iz palet tanka kao tečnom formom kiseonika ili iz baterija boca kao gasovitom formom, ali kada je palet tank prazan.

Puštanje sistema u rad uz dostizanje doze kiseonika od 0,1 mg/l trajalo je, okvirno, dva meseca. Zbog velike nepoznanice kako će se sistem ponašati kad se doda znatno veća količina kiseonika, u početku se krenulo od doziranje nešto niže količine kiseonika od one koja je projektovana.

Nova faza u pripremi vode, oksigenacija, omogućila je se sa sigurnošću obezbedi potrebna količina kiseonika. Efikasnost samog procesa oksigenacije praćena je konstantnim merenjem kiseonika, mutnoće, gvožđa, mangana, amonijaka, nitrata i nitrita iza svake faze procesa tokom dva meseca puštanja sistema u rad, sa različitom periodičnošću u zavisnosti od vrste merenog parametra.

Efekat primene tečnog/gasovitog kiseonika u cilju uklanjanja amonijaka iz sirove vode (ZS) prikazan je na slici 3.



Slika 3. Promena koncentracije amonijaka tokom vremena
Figure 3. Variation of ammonia concentration during the time

Na osnovu grafika se može jasno videti da se smanjenje koncentracije amonijaka do vrednosti maksimalno dozvoljene koncentracije (mdk) od 0,1 mg/l u filtriranoj vodi (ZF) veoma lako postiže primenom čistog kiseonika u količini od 22,5 l/min, što je zapravo predstavljalo zbir projektovane količine i rezidualne količine kiseonika u filtriranoj vodi. Intenzivnije smanjenje koncentracije amonijaka usledilo je nakon formiranja korisnih bakterija u peščanoj ispuni zaduženih za oksidaciju. Zbog velike nepoznanice koja se odnosi na ponašanje sistema prilikom doziranja veće doze čistog kiseonika, početna doza je bila 15 l/min, da bi se nakon izvesnog vremena povećala na projektovanu.

ZAKLJUČAK

Primena kiseonika u pripremi vode za piće ima sve veću primenu zbog mogućnosti efikasnijeg i boljeg rastvaranja u vodi, visokog stepena oksidacije, malih investicionih troškova, preciznije kontrole željene doze kiseonika, povoljnijih eksploatacionih troškova. S tim u vezi, savremeni pristup tretmana sirove vode, skoro, pa se ne može zamisliti bez primene gasova, prvenstveno kiseonika.

Ovaj rad je prezentovan na 55. Savetovanju industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica u Herceg Novom, 15-20. juna 2014. godine.

LITERATURA

1. Andzor engineering (2014). Stručno mišljenje o predlogu dopune i optimizacije projekta pogona za primarnu pripremu vode.
2. CWG Balkan (2014). Dopune i optimizacija projekta pogona za primarnu pripremu vode.
3. Dalmacija B. (1997). Priprema vode za piće u svetlu novih standarda i normativa.
4. Messer Tehnogas (2014). Mašinski projekt izvedenog stanja podstanice kiseonika sa razvodnjim cevovodom do oksigenatora.
5. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl. list SRJ, br.42/98 i 44/99.

IN MEMORIAM

**VJERA VUKŠA, dipl. inž.****1949 – 2014.**

U decembru 2014. godine odali smo poslednju poštu Vjeri Vukši, dipl. inž. tehnologije u penziji.

Vjera Vukša je rođena 26. avgusta 1949. godine u Novom Sadu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu diplomirala je 1975. godine, a potom je na istom fakultetu započela i svoj radni vek na Katedri za tehnologiju biljnih ulja i masti. Dugi niz godina je radila sa studentima kao asistent u vaspitno-obrazovnom radu, a zatim kao sekretar Katedre sve do odlaska u penziju.

Sa izvanrednim znanjem više stranih jezika zajedno sa profesorima i kolegama dala je veliki doprinos u praćenju svetskih naučnih dostignuća i nastojanju da se neki od tih rezultata primeni u našoj praksi. Aktivno je učestvovala u radu u više naučnih projekata na području uljarske problematike. Njeno ime, kao koautora, ostaće zabeleženo u brojnim naučnim i stručnim radovima objavljenim kako u inostranim, tako i u domaćim časopisima. Bila je i dugogodišnji tehnički urednik časopisa *Uljarstvo* i Zbornika radova savetovanja: *Proizvodnja i prerada uljarica*.

Sarađivala je sa stručnjacima industrije ulja i nesebično delila svoje znanje u cilju unapređenja ove tehnologije. Redovno je učestvovala na Savetovanju tehnologa i na sastancima koje je organizovalo Udruženje-poslovna zajednica industrije ulja. Posebno je značajan njen doprinos na ovim skupovima u organizaciji rada i komunikaciji sa inostranim učesnicima, kako bi se sve odvijalo na najvišem nivou.

Oduvek je bilo da čovek svojim radom, postupcima i ponašanjem prema drugima sam određuje hoće li biti poštovan i rado prihvaćen u drušvu. Naša Vjera je bila pažljiva prema svakom, umela je biti duhovita, druželjubiva i spremna da uvek pomogne koliko je mogla.

Zbog svega što je iskrenim ljudskim srcem učinila zasigurno će ostati u sećanju „uljarskih“ kolega, prijatelja i svih koji su je poznavali.

**Dr JANOŠ BERENJI****1954 – 2015.**

03. maja 2015. godine posle teške bolesti preminuo je naš dragi profesor, dr Janoš Berenji. Sahranjen je u rodnom selu, 05. maja 2015. godine.

Janoš Berenji je rođen 1954. godine u Tordi (opština Žitište). Na Poljoprivrednom fakultetu u Novom Sadu diplomirao je 1979. godine s prosečnom ocenom 9,69. Poslediplomske studije (magistraturu) na grupi Genetika i oplemenjivanje biljaka na Poljoprivrednom fakultetu u Novom Sadu završio je 1985. godine, a doktorsku disertaciju je odbranio 1990. godine na istom fakultetu.

U Institutu za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad zaposlio se 1979. godine i bavio se poslovima genetike, oplemenjivanja i semenarstva sirkova, prosa, konoplje, duvana i tikava. Od 1990. godine vršio dužnost upravnika Zavoda za hmelj, sirak i lekovito bilje ovog Instituta.

Tokom 1985. godine bio je na šestomesečnom naučnom usavršavanju na više univerziteta u SAD. Tokom 1987. godine pohađao je tromesečni međunarodni kurs o primenjenom oplemenjivanju bilja u Vageningenu, Holandija. Tokom 2001. godine je četiri meseca bio na studijskom boravku u SAD, Kanadi i Meksiku.

Od 1987. godine bio je predsednik Grupe za sirak EUCARPIA Sekcije za kukuruz i sirak.

Učestvovao u nastavi na Poljoprivrednim fakultetima u Novom Sadu i u Zemunu i na Korvinus Univerzitetu u Budimpešti. Na Korvinus Univerzitetu je izabran za počasnog doktora 2014. godine.

Bio je član Predsedništva Društva genetičara Srbije (od 2004. godine), potpredsednik Sekcije za oplemenjivanje organizama Društva genetičara Srbije (1994-2006), a za predsednika ove Sekcije biran je 2006. godine. Bio je predsednik akademskog saveta Vojvodine pod okriljem Akademije Nauka Republike Mađarske.

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 redakcija upućuje recenzentima radi mišljenja o njihovom objavljivanju. Posle prihvatanja radova za štampanje na osnovu mišljenja recenzenata, 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, kratak sadržaj, ključne reči, naslov i tekstualni deo tabela, grafikona, šema, slika i ostalih priloga štampaju se dvojezično (srpski i engleski).

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

Autor je potpuno odgovoran za sadržaj rada

PRIPREMA RUKOPISA

1. Rad treba da se dostavi na CD-u (otkucan u Word-u, slovima Times New Roman veličine 12) i odštampan u dva primerka na belom papiru formata A-4 sa proredom 1,5 i elektronski.
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 ta-

čan naziv, mesto i datum održavanja navodi u objašnjenju indeksa.

5. U donjem slobodnom prostoru na prvoj stranici rada navodi se za sve autore puno ime i prezime, naziv institucije, adresa kao i e-mail adresa prvog 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 su obavezni.

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

Priznate i poznate metode i tehnike rada treba 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, grafikoni-
ma, 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.

10. Grafikoni, šeme i drugi crteži se izrađuju kompjuterski. Veličina crteža i oznaka, kao i debljina linija treba da je takva da za štampu mogu da se smanje za 50 % i pri tom budu čitljivi. Slike treba da su jasne, kontrastne.
11. U tekstu, citirana literatura se označava imenom autora i godinom publikacije. Autori su odgovorni za tačnost svih podataka koji se navode u literaturi.
12. Navodi literature sadrže: prezime i inicijal imena jednog ili više autora, godina, naslov rada, naziv časopisa bez skraćivanja (može biti skraćen ali samo prema World List of Scientific

Periodicals), broj volumena (broj časopisa ili mesec navode se samo za časopise koji u svakom broju označavanje stranica počinju sa brojem 1) i brojeve stranica na kojim citirani rad počinje i završava. Ukoliko je u pitanju knjiga, potrebno je da se navede autor, naslov, ime izdavača, mesto i godina izdavanja i stranice citiranja.

Primer:

1. Dimić, E., J. Turkulov, Đ. Karlović, V. Puškaš, V. Vukša (1995). Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota. *Uljarstvo*, 32 (4): 7-12.
2. Tekin, A., M. Cizmeci, H. Karabacak, M. Kayahan (2002). Trans fatty acid and solid fat contents of margarines marketed in Turkey. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79: 443-445.
3. Bockisch, M. (1993). *Nahrungsfette und-öle*, Verlag Eugen Ulmer, Wien, pp. 155-168.
4. Frankel, E.N. (1985). Autooxidation of oils. In: *Flavor chemistry of fats and oils*, Edited by D.B. Min, and T.H. Smouse. American Oil Chemists Society, Champaign, Illinois, pp. 1-37.
5. Šmit, K., E. Dimić, V. Bogdan, B. Mojsin, V. Kulić (2001). Promene kvaliteta semena i ulja suncokreta tokom prerade s posebnim osvrtom na tokoferole. 42. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp 81-86.

Radove treba dostaviti na adresu:

Univerzitet u Novom Sadu
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, preview articles, review articles, technical papers and other works (book reviews, reports from scientific or other meetings, informations, etc.).

The 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.

The 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.

The 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 CD (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, as well as by e-mail.

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.

10. Graphs, diagrams and other drawings should be prepared by computer. 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% for printing purposes and still be readable. Pictures must be clear, contrast.

11. Literature quoted in the text is marked with authors and years of publication. Authors are responsible for the correctness of all data given in the references.
12. 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 (1995). Dezo-neutralizacija suncokretovog ulja primenom azota. *Uljarstvo*, 32 (1-4): 7-12.
2. Tekin, A., M. Cizmeci, H. Karabacak, M. Kayahan (2002). *Trans* fatty acid and solid fat contents of margarines marketed in Turkey. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79: 443-445.
3. Bockisch, M. (1993). *Nahrungsfette und-öle*, Verlag Eugen Ulmer, Wien, pp. 155-168.
4. Frankel, E.N. (1985). Autooxidation of oils. In: *Flavor chemistry of fats and oils*, Edited by D.B. Min, and T.H. Smouse. American Oil Chemists Society, Champaign, Illinois, pp. 1-37.
5. Šmit, K., E. Dimić, V. Bogdan, B. Mojsin, V. Kulić (2001). Promene kvaliteta semena i ulja suncokreta tokom prerade s posebnim osvrtom na tokoferole. 42. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Herceg Novi, Crna Gora, pp. 81-86.

Manuscripts should be sent to the following address:

University of Novi Sad
 Faculty of Technology
 Prof. dr Etelka Dimić
ULJARSTVO – Journal of edible oil industry
 21000 NOVI SAD
 Bulevar cara Lazara 1
 Republic of Serbia
 E-mail: edimic@uns.ac.rs

EDITORIAL BOARD