

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Tanja Balać, Tatjana Stjepanović

Može li repičino ulje imati okus po orašastim plodovima?

Zagreb, 2014.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti Zavoda za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Dubravke Škevin i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013/2014.

SADRŽAJ

1. UVOD	4
2. CILJ RADA	3
3. TEORIJSKI DIO	5
3.1. ULJANA REPICA	6
3.2. PROIZVODNJA ULJA.....	7
3.2.1. Priprema sjemena uljane repice	8
3.2.1.1. Čišćenje	8
3.2.1.2. Sušenje.....	8
3.2.1.3. Ljuštenje	9
3.2.1.4. Mljevenje.....	9
3.2.1.5. Kondicioniranje	10
3.2.2. Prešanje	10
3.2.3. Ekstrakcija organskim otapalima i rafinacija.....	11
3.3. KEMIJSKI SASTAV	12
3.4. SENZORSKA ANALIZA.....	13
4. MATERIJAL I METODE	16
4.1. MATERIJAL.....	17
4.1.1. Sjeme uljane repice	17
4.1.2. Reagensi	17
4.2. METODE RADA	17
4.2.1. Analiza sjemena	17
4.2.1.1. Određivanje udjela vode i hlapljivih tvari u sjemenu.....	17
4.2.1.2. Određivanje udjela ulja u sjemenu (metoda po Soxhletu).....	18
4.2.2. Proizvodnja ulja	19
4.2.2.1. Proizvodnja hladno prešanog ulja	19
4.2.2.2. Proizvodnja nerafiniranih ulja	20
4.2.2.3. Filtriranje ulja	20
4.2.3. Analiza pogače	21
4.2.3.1. Iskorištenje procesa	21
4.2.4. Analiza ulja	22
4.2.4.1. Određivanje hlapljivih komponenti.....	22
4.2.4.2. Senzorska analiza ulja	23
4.2.4.3. Test preferencije	24
4.2.5. Upitnik o učestalosti konzumacije ulja i masti	25
4.2.6. Statistička analiza.....	25
5. REZULTATI	26
6. RASPRAVA	35
7. ZAKLJUČCI	45
8. ZAHVALE	47
9. LITERATURA	48
10. SAŽETAK	53
11. SUMMARY	55
12. ŽIVOTOPISI	57
13. PRILOZI	59

1. UVOD

Ulja i masti su jedni od glavnih nutrijenata u ljudskoj prehrani jer osiguravaju potrebnu energiju za naš organizam koja je važna za obavljanje raznih tjelesnih funkcija. Današnje znanstvene spoznaje nas uče kako iz ulja i masti naše tijelo osim energetske-kalorijske vrijednosti dobiva i esencijalne nutrijente kao što su linolna i linolenska masna kiselina te bioaktivne komponente od kojih su najpoznatiji tokoferoli (vitamini E skupine). Biljna ulja imaju široku primjenu kako u prehrani ljudi tako i u kozmetičkoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji.

Uljana repica jedna je od najvažnijih uljarica za prehranu ljudi u svijetu te se prema statistici globalne proizvodnje repičino ulje nalazi se na 3. mjestu u svijetu odmah iza palminog i sojinog ulja. Sastav masnih kiselina i udio bioaktivnih komponenti repičinom ulju daju visoku nutritivnu vrijednost. Niski udio zasićenih masnih kiselina te visoki udio polinezasićenih masnih kiselina, prvenstveno povoljan omjer linolne (ω -6) i α -linolenske (ω -3) masne kiseline, čini repičino ulje dobrim izborom za smanjenje rizika od nastanka kardiovaskularnih bolesti. Prisutnost bioaktivnih komponenti (polifenola, tokoferola, fitosterola) doprinosi nutritivnoj vrijednosti ulja te zaštiti od oksidacije.

Postupak hladnog prešanja sve više postaje konvencionalna metoda proizvodnje ulja zbog sve većeg interesa potrošača za prirodnim proizvodima. Smatra se da hladno prešana ulja sadrže veće udjele bioaktivnih komponenti jer su proizvedena bez termičke obrade. Međutim, istraživanjima je dokazano da se kondicioniranjem sjemena uljane repice prije prešanja značajno povećava udio bioaktivnih komponenti te da dužim kontaktom ulja s ostatkom sjemena dolazi do formiranja novih fenolnih spojeva čiji je udio i do 250 puta veći nego u hladno prešanom ulju. Osim na udio bioaktivnih komponenti, zagrijavanje sjemena prije procesa prešanja utječe i na razvoj senzorskih svojstava. No vrlo je bitno optimirati proces kondicioniranja kako ne bi došlo do pojave senzorskih mana. Korištenjem previsokih temperatura kondicioniranja može se proizvesti ulje koje je tamnije boje, neugodnog okusa i mirisa, a s obzirom da se uljana repica ne ljušti prije proizvodnje ulja mogu se javiti okus i miris po zagorenom.

2. CILJ RADA

Cilj ovog rada biti će utvrditi kako primjena temperatura kondicioniranja do 100 °C kod kojih je uočeno značajno povećanje bioaktivnih spojeva utječe na formiranje hlapljivih komponenti te na senzorska svojstva repičinoga ulja.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. ULJANA REPICA

Sjeme uljane repice uzgajale su drevne civilizacije u Aziji i na Mediteranu. Njegova uporaba zabilježena je još 2000 godina prije Krista u Indiji. Značajnija proizvodnja u Europi započinje u 13. stoljeću, prvenstveno kao ulje za lampe i lubrikantno sredstvo za ratne brodove. Tijekom 80-tih godina prošlog stoljeća porasla je potražnja za ovom uljaricom. Osim korištenja za proizvodnju jestivog biljnog ulja, repica ima i industrijski značaj u proizvodnji biodizela (Przybylski i sur., 2005). Biljku uljane repice čini vretenasti korijen i zeljasta stabljika na kojoj se nalaze glatki, plavo-zelenkasti listovi te izrazito žuti cvjetovi. Pri oprašivanju, glavnu ulogu imaju insekti, naročito pčele, stoga je uljana repica korisna medonosna biljka te daje oko 50 kg meda/ha. Plod koji nastaje nakon oprašivanja je komuška, dužine 4 do 11 cm. Komušku po sredini dijeli središnja lamela na kojoj se s obje strane nalaze sjemenke. U komuški se može nalaziti 20 do 40 sjemenki, ovisno o dužini komuške i o kultivaru repice. Sjeme je sitno, okruglo i promjera 1,5 do 2,5 mm. Masa 1000 sjemenki se kreće od 3 do 7 g. Zbog dugog perioda cvjetanja (25 do 30 dana), uljana repica sazrijeva dosta neravnomjerno. Sjeme sadrži: 40-44 % ulja i 18-23 % proteina, a tvorničkom se preradom iz 100 kg sjemena može dobiti 35 do 38 kg ulja (Todorović i sur., 2003). Sjeme i cvijet uljane repice prikazani su na Slici 1.



Slika 1. Sjeme i cvijet uljane repice (Greenner Pro, 2009)

Na prinos sjemena uljane repice bitno utječu uvjeti uzgoja repice, klimatski uvjeti, odabir zemljišta te genotip uljane repice. Pod uvjetima uzgoja misli se na formiranje plodoreda,

obradu zemljišta, unošenje nadzemnih ostataka i gnojenje zemljišta, odabir datuma sjetve, njegu biljke tijekom rasta i pravodobnu žetvu. Uljana repica najbolje uspijeva na dubokim, humusom i kalcijem bogatim ilovasto-glinastim tlima. Vrlo dobre rezultate daje na nešto vlažnijim, ali prozračnim i hranjivima bogatim tlima jer u slučaju suše dolazi do gubitka na prinosu. Za pravilan rast i razvoj biljke te za maksimalno formiranje svih komponenti prinosa, glavni korijen mora imati mogućnost dubokog prodiranja u tlo. Važan je i pH tla, jer repica zahtijeva neutralno do slabo alkalno tlo pri čemu se pH kreće između 6,6-7,6 (Pospišil, 2010; Todorović i sur., 2003).

Prema statistici globalne proizvodnje biljnih ulja 2012/2013. repičino ulje nalazi se na 3.mjestu odmah iza palminog i sojinog ulja (FAOSTAT, 2014). Uljana je repica od velike važnosti za europsku poljoprivredu i njezin se potencijal tijekom godina sve više povećava. U zemljama članicama EU je gotovo 6,5 milijuna ha zemljišta kultivirano uljanom repicom (Abadi i Leckband, 2011). Imajući u vidu mogućnosti proizvodnje uljarica u Hrvatskoj, proizvodnja uljane repice nema rajonskih ograničenja (Pospišil, 2010). Prema Državnom zavodu za statistiku iz 2012. godine u Republici Hrvatskoj 3 su glavne uljarice zauzele najviše obradivih površina: suncokret, soja i uljana repica. Uljana repica se 2011. godine proizvodila na 19 000 ha, a 2012. na 12 000 ha. Prema tome, procjenjuje se da su površine zasijane uljanom repicom smanjene za 37 % 2012.godine u odnosu na 2011.godinu (DZS, 2014).

3.2. PROIZVODNJA ULJA

Sjeme uljane repice je sirovina za proizvodnju repičinoga ulja. U stanicama uljnog sjemena citoplazma je ispunjena ultramikroskopskim kanalićima koji su ispunjeni uljem. To još nazivamo i eleoplazmom. Tijekom dozrijevanja sjemena voda iz kanalića se zamjenjuje uljem (Rac, 1964).

U pripremne procese proizvodnje ulja spadaju: čišćenje, sušenje, ljuštenje, mljevenje i kondicioniranje. Dok u proces same proizvodnje ulja spadaju prešanje ili proces ekstrakcije, a potom i rafinacije.

3.2.1. Priprema sjemena uljane repice

3.2.1.1. Čišćenje

Sjeme uljane repice najčešće dolazi u pogon za proizvodnju ulja odmah s polja ili iz stanice za sakupljanje sjemena. Nečistoće koje zaostaju u sjemenu mogu biti anorganskog (zemlja, prašina, kamenčići, komadići metala) i organskog porijekla (strano sjeme, dijelovi stranog bilja). Nečistoće iz sjemena je potrebno ukloniti prvenstveno zbog toga što ne sadrže ulje, centri su kvarenja te oštećuju strojeve (Rac, 1964).

Proces čišćenja sjemena uljane repice sastoji se od 3 osnovne faze: procesa aspiracije kako bi se uklonila prašina i lakši materijal, zatim prosijavanje kojim se uklanjaju veće čestice pa ponovnog prosijavanja kako bi se uklonile manje čvrste čestice na temelju razlike u veličini između sjemena i nečistoća. Postotak nečistoća koje zaostanu nakon ovih faza je manji od 2,5 % (Przybylski i sur., 2005).

3.2.1.2. Sušenje

Sušenjem se temperatura sjemena podiže na 30-40°C zato što kod te temperature sjeme postaje elastičnije i manje podložno razbijanju tijekom procesa ljuštenja. Isto tako, da bi se sjeme skladištilo kroz duži period potrebno je smanjiti udio vode u sjemenu kako ne bi došlo do kvarenja i to tako da skladišna vlažnost sjemena bude oko 2 % niža od kritične vlažnosti. Udio vode u sjemenu koji se želi postići prije sljedeće faze prerade, ljuštenja, je između 7-9,5 % (Przybylski i sur., 2005).

Voda u sjemenu može biti slobodna (drži se površine i lako se odstranjuje) te vezana (nalazi se u kapilarama i nabubrenim koloidima, a njezin udio ovisi o relativnoj vlažnosti zraka i temperature). Tijekom sušenja dolazi do uklanjanja i slobodne i vezane vode. Slobodna voda se može odvojiti gnječenjem, centrifugiranjem, a ostatak vode dovođenjem topline (termičko sušenje - ishlapljivanje i isparavanje) (O'Brien, 1998).

3.2.1.3. Ljuštenje

Ljuska štiti sjeme od vanjskih utjecaja. Međutim, ljuska ne sadrži ulje i nema hranjivu vrijednost a smanjuje i kapacitet strojeva. Ljuštenje sjemena se obavlja radi poboljšanja kvalitete ulja, povećanja kapaciteta i iskorištenja procesa te poboljšanja kvalitete pogače (Przybylski i sur., 2005). Tri su osnovne metode koje se koriste kod ljuštenja sjemena: biološke (enzimskim kvarenjem pri čemu se ljuska odvaja od ostatka ploda), kemijske (korištenjem sumporne kiseline) i mehaničke (razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre) (O'Brien, 1998).

U principu se repica ne ljušti, jer je sjeme repice vrlo sitnih dimenzija i sadrži malo ljuske pa bi se prije provođenja ljuštenja trebala ispitati ekonomičnost procesa (Rade i sur., 2001). Ali, neka istraživanja su pokazala da ljuštenje ipak poboljšava proces proizvodnje repičinoga ulja. Kod proizvodnje ulja iz oljuštene repice lakše se uklanjaju otapala iz sačme, sačma sadrži 50 % manje celuloze i ima bolju probavljivost te veću nutritivnu vrijednost. U ljusci repice se nalaze tamni pigmenti, prema tome, ulje koje će biti proizvedeno iz oljuštene sjemenke bit će svjetlije pa će i time zahtijevati blaže uvjete procesa bijeljenja tijekom rafinacije (Przybylski i sur., 2005).

3.2.1.4. Mljevenje

Mljevenjem dolazi do razbijanja stanične strukture sjemena. Tri su osnovna zadatka mljevenja: razoriti stanice biljnog tkiva tako da se ulje lakše izdvaja, mljeti jednoliko jer se samo tako može održavati konstantan režim daljnje prerade te mljeti do optimalne veličine čestica da se omogući lakše istjecanje ulja kod prešanja i brža difuzija kod ekstrakcije otapalima. S tim da treba voditi obzira da se ne smije previše samljeti jer će se time otežati izdavanje ulja i difuzija. Isto tako, za ekstrakciju organskim otapalima materijal (sjeme) mora biti samljeven u formu listića jer se time postiže veća efikasnost kod prešanja i učinkovitije otpuštanje ulja (Przybylski i sur., 2005).

Zagrijano se sjeme uljane repice melje pomoću valjaka s glatkom površinom u dvije faze. Mljevenje u dvije faze najčešće se koristi zbog male veličine i osjetljivosti sjemena repice na deformaciju. Ono sjeme koje zbog svoje veličine uspije proći kroz prvi set valjaka, usitnjava se u drugom setu kod kojeg je razmak između valjaka manji (Przybylski i sur., 2005).

3.2.1.5. Kondicioniranje

Prethodno samljeveno sjeme podvrgava se procesu kondicioniranja. Kondicioniranje u širem smislu obuhvaća i meljavu i toplinsku obradu, dok u užem smislu samo toplinsku obradu. Proces kondicioniranja obuhvaća zagrijavanje sjemena na temperaturi između 60-70°C uz podešavanje udjela vode. Tijekom kondicioniranja odvijaju se sljedeće promjene: bubrenje i koagulacija bjelančevina eleoplazme (poremećena je unutrašnja ravnoteža te prestaju djelovati međumolekularne sile), pucanje staničnih stjenki (zbog povećanja volumena eleoplazme), razbijanje gel strukture eleoplazme, te se smanjuje viskoznost ulja i ulje se lakše skuplja u kapljice i cijedi (Rac, 1964).

Zagrijavanje sjemena vrši se u grijalicama koje mogu biti okomite etažne grijalice ili vodoravni bubnjevi i pužnice. Isto tako mogu biti sastavni dio preše ili se jedna grijalica koristi za više preša (O'Brien, 1998). Temperatura i vrijeme zagrijavanja trebaju se pažljivo kontrolirati kako bi se izbjegle nuspojave kao što su tamnija boja i negativna senzorska svojstva (Kraljić i sur., 2013). Kondicioniranjem sjemena se inaktiviraju 2 ključna enzima: mirozinaza (hidrolizira glukozinolate u spojeve sa sumporom koji su topljivi u ulju) i fosfolipaza (hidrolizira fosfolipide u netopljive fosfatide). Prema tome, pažljivom kontrolom temperature zagrijavanja minimizira se hidroliza glukozinolata te se smanjuje udio sumpora u ulju. Temperature zagrijavanja ovise još i o vrsti sjemena, a uglavnom se kreću između 70-130 °C, a vlaga sjemena se povećava dodatkom vode ili vodene pare na 5-7 %. Vrijeme trajanja procesa ovisi o tome u kakvom se uređaju kondicioniranje provodi, s tim da bi maksimalno zadržavanje sjemena u tim uvjetima trebalo biti do 30 minuta kako bi se izbjegle navedene negativne posljedice. Optimalni temperaturni raspon za mirozinaznu aktivnost je između 50-70 °C s već prethodno navedenim sadržajem vlage (Rac, 1964; Przybylski i sur., 2005).

3.2.2. Prešanje

Prešanje je najstariji način proizvodnje ulja. Prvenstveno se koristi za manji kapacitet sirovine. Koriste se hidrauličke preše, koje zahtijevaju ručni rad a rezultat je manja produktivnost, te kontinuirane, pužne automatske preše. Najstariji način prešanja se provodio na ručnim prešama na klin na kojima se dobivalo hladno prešano ulje. Daljnji razvoj preša doveo je do korištenja preša na vijak te sve do hidrauličkih preša (Rac, 1964).

Prešanje sjemena uljane repice najčešće se provodi pužnim prešama (Slika 2). Glavni elementi pužnice su: vodoravni puž na glavnoj osovini, koš oko puža, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za reguliranje debljine isprešane pogače, zupčani prijenosnik te kućište preše. Princip ovakve preše je da pužnica gura prethodno kondicionirano sjeme iz većeg slobodnog zatvorenog prostora u manji, pri čemu tlak raste i ulje se cijedi (IBG Monforts&Reiners, 1972). Tlak je moguće regulirati promjenom izlaznog otvora za pogaču, jer što je manji otvor postiže se veći tlak, a time i bolje iskorištenje procesa (Przybylski i sur., 2005). Ulje se cijedi kroz otvor cilindra i hvata u odgovarajuću posudu. Pogača se nakon prvog prešanja usitni, kondicionira i ponovo preša kako bi se postiglo što bolje iskorištenje procesa. Na kraju prešanja zaostaje pogača s malim sadržajem ulja koja se koristi kao stočna hrana. U ulju nakon procesa prešanja mogu zaostati dijelovi zrna (jezgra i ljuska) koji zajedno s uljem izlaze iz preše. Te se nečistoće izdvajaju taloženjem ili filtriranjem (Anderson, 2005).



Slika 2. Pužna preša (IBG Monforts&Reiners, 1972)

3.2.3. Ekstrakcija organskim otapalima i rafinacija

Ekstrakcija organskim otapalima podrazumijeva odvajanje lipidnih sastojaka iz prethodno pripremljenog materijala (sjemena) ili međufaze tehnološkog procesa (pogače) pomoću organskog otapala. Princip ekstrakcije je difuzija odnosno prijenos tvari iz jednog sustava u drugi, a ovisi o propusnosti membrana, apsorpciji ili desorpciji na vanjskim i unutarnjim površinama, svojstvima otapala i uljnog dijela i sl. Pri izboru otapala treba voditi računa o njegovim karakteristikama, a u praksi se najčešće koristi heksan. Nakon završenog procesa ekstrakcije provodi se proces destilacije kojim se iz miscele (smjese ulja i otapala)

odstranjuje otapalo. Takvo proizvedeno sirovo ulje može se miješati s uljem koje je proizvedeno prešanjem i takva ulja odlaze na rafinaciju, a otapalo se vraća u proces ekstrakcije (Rac, 1964; O'Brien, 1998).

Rafinacijom se iz ulja uklanjaju nepoželjne komponente, nepoželjan okus i miris, povećava se stabilnost ulja, a istovremeno se isključuje izomerizacija, eladinizacija i polimerizacija. Rafinacijom se uklanjaju tvari poput otapala, slobodnih aminokiselina, ketoni, peroksidi, tragovi metala, ali se uklanjaju i neki vrijedni sastojci poput vitamina, antioksidansa, sterola, polifenola i sl. Danas se u industriji provodi klasična ili fizikalna rafinacija (Rade i sur., 2001).

3.3. KEMIJSKI SASTAV

Sastav masnih kiselina i udio bioaktivnih komponenti repičinom ulju daju visoku nutritivnu vrijednost. Repičino ulje sadrži niski udio zasićenih masnih kiselina (<7 %) koje imaju negativan učinak na zdravlje. Ujedno sadrži i visoki udio polinezasićene linolne (ω -6) i α -linolenske (ω -3) masne kiseline s kojima povezujemo smanjenje rizika od nastanka kardiovaskularnih bolesti. Isto tako, omjer navedenih polinezasićenih masnih kiselina (približno 2:1) povoljno utječe i na prevenciju ateroskleroze. Udio polinezasićenih masnih kiselina čini repičino ulje nutritivno visokovrijednim, međutim isto tako i podložno oksidaciji. No prirodno prisutne bioaktivne tvari, kao što su polifenoli, tokoferoli i fitosteroli, štite ulje od oksidacije (Kraljić i sur., 2013). Ove komponente zaslužne su, ne samo za povećanje nutritivne vrijednosti ulja već i za zaštitu organizma od oksidacijskih reakcija slobodnih radikala s lipidima, proteinima i nukleinskim kiselinama (Przybylski i sur., 2005).

Repičino ulje sadrži visoki udio tokoferola (430-2680 mg kg⁻¹). Dominantni tokoferoli u repičinom ulju su γ - i α -tokoferol, a β - i δ -tokoferol su prisutni u vrlo niskim udjelima. Udio tokoferola ovisi o načinu proizvodnje ulja. U hladno prešanom repičinom ulju je najmanji udio tokoferola. Kondicioniranjem uljane repice može se značajno povećati njihov udio. Dužim kontaktom ulja i ostatka sjemena dolazi do bolje ekstrakcije tokoferola, ali i fitosterola i polifenola. Udio navedenih bioaktivnih komponenti je i do 60 puta veći nego u hladno prešanom ulju (Kraljić i sur., 2013). No, tijekom rafinacije, posebno tijekom procesa deodorizacije, se uklanja značajan dio tokoferola iz ulja (Przybylski i sur., 2005).

Osim tokoferola, repičino ulje je dobar izvor fitosterola (4500-11300 mg kg⁻¹). Budući da su ovi spojevi strukturno vrlo slični kolesterolu, ograničavaju apsorpciju kolesterola u tankom crijevu te time i smanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti (Kraljić i sur., 2013). Najzastupljeniji sterol je betasitosterol, a jedinstveni sterol u repičinom ulju je brasikasterol. To otvara mogućnost otkrivanja krivotvorenja drugih ulja s repičinim uljem. Rafinacijom se steroli u procesu deodorizacije djelomično uklanjaju iz ulja (Przybylski i sur., 2005).

Tokoferoli i fitosteroli čine najveći dio negliceridnih spojeva. No i drugi negliceridni spojevi kao što su polifenoli značajno utječu na nutritivnu vrijednost i oksidacijsku stabilnost ulja. Dominantni polifenoli repičinoga ulja su sinapinska kiselina i njezini derivati nastali esterifikacijom i dekarboskilacijom (Kraljić i sur., 2013).

3.4. SENZORSKA ANALIZA

Senzorska analiza je znanstvena disciplina koja se koristi za ocjenu senzorskih svojstava hrane. Ona mjeri, analizira i interpretira reakcije dobivene ispitivanjem senzorskih svojstava proizvoda koristeći ljudska osjetila. Bazira se na primarnom ljudskom opažanju: osjetilom vida, mirisa, okusa, sluha, te dodira kroz dvije ili više percepcija istovremeno. Senzorskom analizom se uklanjaju ili primjećuju izvori grešaka, pa se primjenjuje kada se želi utvrditi najbolji postupak prerade, izbor sirovina, ispitati utjecaj zamjene jednog sastojka drugim ili ustanoviti najbolji postupak skladištenja, s ciljem bolje prihvatljivosti proizvoda kod potrošača, zadobivanja povjerenja ali i očuvanja povjerenja potrošača (Lawless i Heymann, 2010).

Da bi se uspješno mogla provesti senzorska analiza, potrebno je formirati senzorski panel. Panel je skupina ocjenjivača, izabranih posebnim testovima i uvježbanih, kako bi njihova osjetila funkcionirala tako da primjećuju i najmanje razlike u ispitivanom uzorku. Broj članova ovisi o metodi, može sudjelovati najmanje 5, a najčešće je to 10 ocjenjivača (Mandić i Perl, 2006).

Testovi koji se primjenjuju u senzorskoj analizi dijele se na dva osnovna tipa: analitički testovi i testiranje potrošača. U analitičke testove se ubrajaju: diskriminativni, deskriptivni i bodovanje, a provodi ih panel. Testiranja potrošača određuju preferenciju i koliko se proizvod sviđa potrošaču. Diskriminativni testovi se koriste kada se želi utvrditi da li postoji razlika između uzoraka te koliko se razlikuju pojedina svojstva dva ili više uzoraka (npr. gorčina), za utvrđivanje da li se proizvodi percipiraju različito zbog sastava i/ili promjene sastojaka, procesa,

pakiranja ili skladištenja. Deskriptivni testovi služe za kvantifikaciju i identifikaciju svojstva po kojima se proizvodi međusobno razlikuju, a pouzdanost mjerenja postiže se odabirom odgovarajuće skale ocjenjivanja (Primorac, 2005). Bodovanje je senzorska metoda za ocjenu kvalitete gotovog proizvoda na osnovi odabranih svojstava. Svako svojstvo se ocjenjuje ocjenom od 1 do 5, a ocjena se korigira faktorima značajnosti. Množenjem ocjene i faktora značajnosti dobiju se ponderirani bodovi, koji u ukupnoj kvaliteti proizvoda sudjeluju u onom udjelu u kojem to svojstvo sudjeluje u ukupnoj kvaliteti proizvoda. Proizvodi se prema postignutom zbroju ponderiranih bodova svrstavaju u određene kategorije kvalitete prema Tablici 1. (Mandić i Perl, 2006)

Tablica 1. Kategorije kvalitete prema rasponu ponderiranih bodova (Mandić i Perl, 2006)

Kategorija kvalitete	Raspon ponderiranih bodova
Izvrсна	17,6 do 20
Dobra	15,2 do 17,5
Osrednja	13,2 do 15,1
Prihvatljiva	11,2 do 13,1
Neprihvatljiva	manje od 11,2

Dva su glavna pristupa testiranja potrošača: testiranje preferencije, gdje potrošač bira koji mu se proizvod najviše sviđa između ponuđenih (npr. kod testa u paru mora se odlučiti za bolji proizvod), i testiranje prihvatljivosti, kojom se određuje koliko se proizvod sviđa potrošaču, a ne uspoređuje se s drugim (Primorac, 2005).

Za ocjenu kvalitete repičinoga ulja mogu se koristiti deskriptivne metode ili metoda bodovanja kojom se ocjenjuju miris, okus, bistroća i boja. Poželjna senzorska svojstva repičinoga ulja su okus po sjemenu, orašastim plodovima i drvetu. Okus po sjemenu također obuhvaća i osjet nalik šparogama, kupusu, svježem zelenom povrću, ponekad uz naznaku arome sumpora. Okus po drvetu često kod nekih ljudi izaziva neugodu ali nije povezan s nikakvom manom u proizvodnom procesu. Također, specifični okus koji se javlja kod repičinoga ulja je trpkost. Takav okus se često percipira neposredno nakon kušanja ulja i povezan je s osjećajem „skupljanja“ usta, koji se također javlja kod crvenih vina bogatih taninima (Brühl i Matthäus, 2008).

Osim pozitivnih senzorskih svojstava, moguća je i pojava negativnih svojstava koje mogu biti rezultat neadekvatnog skladištenja sirovine, grešaka u proizvodnji ulja i/ili neadekvatno skladištenje proizvedenog ulja. Najčešća nepoželjna svojstva koja se javljaju kod repičinoga ulja su gorak okus te okus po upaljenom plodu, plijesni, kvascu, slami, po prženom, zagorenom, užegnuto ili neki strani mirisi. Miris i okus po prženom mana je hladno prešanih ulja jer do njegovog razvoja dolazi primjenom povišenih temperatura u procesu kondicioniranja, dok je kod nerafiniranih ulja koja su proizvedena prešanjem uz prethodno kondicioniranje sjemena to karakteristično, poželjno svojstvo. Za razliku od mirisa i okusa po prženju, miris i okus zagorenog mana je i hladno prešanog i nerafiniranog ulja (Brühl i Matthäus, 2008).

4. MATERIJA I METODE

4.1. MATERIJAL

4.1.1. Sjeme uljane repice

U izradi ovog rada korišteno je sjeme uljane repice hibrida PR46W20 uzgojeno u vegetacijskoj godini 2012/2013. na eksperimentalnom polju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Hibrid PR46W20 je hibrid proizvođača Pioneer komercijalno dostupan na hrvatskom tržištu.

4.1.2. Reagensi

Sva otapala i reagensi korišteni u ovom radu bili su najmanje *p.a.* stupnja čistoće, dok su korišteni standardi bili *pro chromatography* stupnja čistoće

- petroleter
- RI mix (standardna otopina homolognog niza alkana C₈-C₂₀)

4.2. METODE RADA

4.2.1. Analiza sjemena

4.2.1.1. Određivanje udjela vode i hlapljivih tvari u sjemenu

U ovom radu korištena je standardna metoda (HRN EN ISO 665:2004) za određivanje vode u sjemenu uljarica, sušenje do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi od 103±2 °C.

U osušenu i izvaganu posudicu izvaže se 5 g neusitnjenog sjemena uljane repice s točnošću 0,001 g. Posudica se s podignutim poklopcem stavi u sušionik, koji je prethodno zagrijan na 103±2 °C. Nakon 2 sata posudica se u sušioniku zatvori poklopcem i stavi u eksikator hladiti. Kada se ohladi do sobne temperature, izvaže se i ponovo stavi s podignutim poklopcem u sušionik 1 sat. Nakon toga opet se hladi i važe. Sušenje se nastavlja do konstantne mase.

Kao rezultat uzima se srednja vrijednost dva paralelna određivanja. Udio vode izražava se u postocima prema formuli [1].

$$\% \text{ vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100 \quad [1]$$

gdje je:

m_0 = masa prazne posudice (g)

m_1 = masa posudice s uzorkom prije sušenja (g)

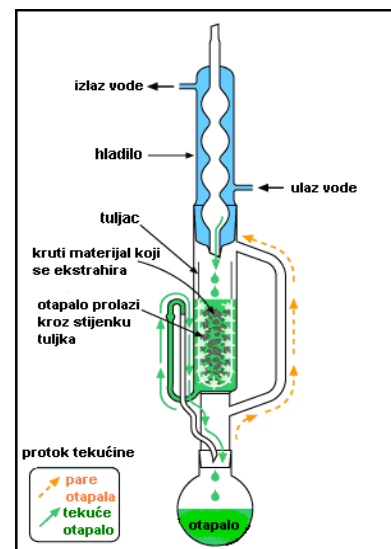
m_2 = masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)

4.2.1.2. Određivanje udjela ulja u sjemenu (metoda po Soxhletu)

Za određivanje udjela ulja u sjemenu korištena je standardna metoda HRN EN ISO 659:2010. Aparatura za ekstrakciju po Soxhletu se sastoji od tikvice, ekstraktora, i hladila i prikazana je na slikama 3 i 4.



Slika 3. Aparatura za ekstrakciju po Soxhletu
(vlastita fotografija)



Slika 4. Shematski prikaz aparature za ekstrakciju po Soxhletu (RSC, 2014)

U tuljac za ekstrakciju izvaže se 5-10 g samljevenog sjemena repice. Mljevenje je provedeno u električnom mlinu. Tuljac se zatvori s vatom i stavi u aparaturu za ekstrakciju,

doda potrební volumen petroletera, a ekstrakt se skuplja u izvaganu tikvicu. Ekstrakcija se provodi 8 sati u aparaturi po Soxhletu. Nakon završene ekstrakcije, otpari se otapalo, a ostatak suši 60 minuta pri 103 ± 2 °C, ohladi i važe. Sušenje se nastavlja po 30 minuta do postizanja konstantne mase. Rezultati se izražavaju kao prosječna vrijednost dva paralelna određivanja s tim da razlika ne prelazi 0,5 %.

Maseni udio ulja izračuna se prema formuli [2].

$$\% \text{ ulja} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad [2]$$

gdje je:

m_0 = masa uzorka sjemena (g)

m_1 = ukupna masa ekstrahiranog ulja (g)

4.2.2. Proizvodnja ulja

Iz sjemena uljane repice proizvedeno je hladno prešano ulje, te nerafinirana ulja kod kojih je prije procesa prešanja provedena hidrotérmička priprema sjemena (kondicioniranje). Neposredno prije proizvodnje ulja, 1 kg sjemena uljane repice usitnjeno je na električnom mlinu.

4.2.2.1. Proizvodnja hladno prešanog ulja

Prešanje sjemena provedeno je na pužnoj preši Komet, model CA/53 (Monforts&Reiners, Rheydt, Njemačka) uz zagrijavanje glave preše. Prije prešanja samljevenom sjemenu uljane repice dodano je 30 mL vode kako bi se povećala vlažnost sjemena na optimalnih 9,5 %. Sjeme je zatim ostavljeno 24 h u mraku a potom je prešano.

Sjeme se ručno kroz lijevak preše usipava u prešu. Glava preše se tijekom cijelog procesa zagrijava grijačem s ciljem da se pospješi izdvajanje ulja iz sjemena. Ulje se kroz otvore cilindra hvata u prethodno pripremljenu posudu. Pogača (ostatak nakon prešanja) se nakon prvog prešanja usitni i ponovno preša kako bi se postiglo što veće iskorištenje procesa.

Temperatura ovako proizvedenog ulja nije prelazila 50 °C.

4.2.2.2. Proizvodnja nerafiniranih ulja

Kondicioniranje uljane repice provedeno je zagrijavanjem sjemena 30 minuta na temperaturama od 60 °C, 80 °C i 100 °C uz konstantno miješanje u posebno izrađenom kondicioneru (Slika 5.) s mogućnošću kontrole temperature od 0,1 °C. Kako bi se postigla optimalna vlažnost tijesta, tijekom procesa kondicioniranja sjemenu je dodana određena količina vode. U procesu kondicioniranja pri 60 i 80 °C dodano je ukupno 140 mL vode, a pri 100 °C ukupno 240 mL u nekoliko navrata. Prešanje kondicioniranog sjemena provedeno je kako je opisano u poglavlju 4.2.2.1 Proizvodnja hladno prešanog ulja.



Slika 5. Posebno izrađen kondicioner u kojem se provodilo kondicioniranje sjemena uljane repice (vlastita fotografija)

4.2.2.3. Filtriranje ulja

Proizvedeni uzorci ulja ostavljeni su 24 sata u poklopljenim posudama u mraku kako bi došlo do taloženja većih krutih čestica pogače zaostalih nakon provedenog procesa prešanja. Uzorci su nakon taloženja filtrirani 3 puta, pomoću Büchnerovog lijevka, najprije na grubom

filter papiru kako bi se uklonile srednje i manje čestice, a nakon toga je takvo ulje profiltrirano kroz fini filter papir (Whatman filter papers, veličina pora 20-25 µm te Whatman filter papers, veličina pora 11 µm) kako bi se uklonile i najsitnije čestice. Filtrirana ulja su do daljnjih analiza skladištena na sobnoj temperaturi u tamnim bocama (0,5 L) pod strujom dušika.

4.2.3. Analiza pogače

4.2.3.1. Iskorištenje procesa

Kako bi se odredilo iskorištenje procesa proizvodnje repičinoga ulja, potrebno je odrediti udio vode i ulja u pogačama. Nakon svakog od procesa proizvodnje ulja, dio pogača je usitnjen te su određeni udio vode i hlapljivih tvari te udio ulja korištenjem standardnih metoda HRN EN ISO 665:2004 i HRN EN ISO 659:2010 opisanih u poglavljima 4.2.1.1 i 4.2.1.2.

Iskorištenje procesa proizvodnje ulja definira se kao omjer stvarne mase ulja proizvedenog iz 100 g sjemena i udjela ulja u sjemenu (%).

Iskorištenje procesa proizvodnje ulja izračuna se prema jednadžbama [3] i [4]:

$$m_u = u_u - \frac{u_p \times (100 - v_u - u_u)}{100 - v_p - u_p} \quad [3]$$

gdje je:

m_u = masa dobivenog ulja

v_u = udjel vode u sjemenu uljane repice (%)

u_u = udjel ulja u sjemenu uljane repice (%)

v_p = udjel vode u krutom ostatku nakon prešanja ili ekstarakcije (%)

u_p = udjel ulja u krutom ostatku nakon prešanja ili ekstarakcije (%)

$$iskorištenje\ procesa = \frac{m_u}{u_u} \times 100 \quad [4]$$

4.2.4. Analiza ulja

4.2.4.1. Određivanje hlapljivih komponenti

Sastav i udio hlapljivih komponenti proizvedenih repičinih ulja određen je plinskom kromatografijom u tandemu sa spektrometrijom masa (GC/MS) koristeći metodu mikro ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME).

Ekstrakcija hlapljivih komponenti

10 g ulja izvavano je u staklenu vijalu od 20 ml u koju je prethodno postavljen magnet za miješanje. Vijala je zatvorena čepom s PTFE premazom na septi. Pripremljeni uzorak postavljen je u magnetsku miješalicu s grijanjem te je zagrijavan 10 min na 40 °C uz konstantno miješanje. Zatim je iglom za SPME probušena septa čepa vijale s uzorkom, te je iz igle istisnuto vlakno u prostor iznad ulja. Za analizu je korišteno divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksansko (DVB/CAR/PDMS) vlakno duljine 2 cm i debljine omotača polimera 50/30 μm (Supelco, Bellefonte, SAD). Adsorpcija hlapljivih komponenti na vlakno provedena je na 40 °C, 30 minuta uz konstantno miješanje. Nakon završene ekstrakcije vlakno je uvučeno u iglu, te je igla izvučena iz uzorka i odmah injektirana u plinski kromatograf.

Analiza hlapljivih komponenti GC/MS-om

Odmah po završetku ekstrakcije SPME vlakno injektirano je u plinski kromatograf Agilent Technologies 6890N Network GC System (Agilent, Santa Clara, SAD) opremljen s masenim detektorom tipa Agilent Technologies 5973 inet Mass Selective Detector. Desorpcija hlapljivih komponenti provedena je u injektoru na temperaturi od 260 °C u „splitless“ načinu rada i trajanju od 1 minute.

Razdvajanje spojeva je provedeno je pomoću ZB-5, 30 m×0,25 mm kapilarne kolone debljine filma 0,25 μm s 5 %-tnim fenil-metilpolisiloksanom kao stacionarnom fazom (Phenomenex, Torrance, SAD). Temperaturni program pećnice podešen je tako da je temperatura 10 minuta održavana konstantnom na 35 °C, zatim je povišena na 200 °C brzinom od 5 °C min⁻¹, te je na kraju povišena na 250 °C brzinom od 20 °C min⁻¹. Ova temperatura zadržana je 5 minuta. Kao plin nosioc korišten je helij s konstantnom brzinom protoka od 1,0 mL min⁻¹. Temperatura GC/MS sučelja bila je 280 °C, a temperatura izvora 230 °C.

Parametri spektrometra masa postavljeni su na snimanje svih iona molekulske mase od 50 do 550.

Identifikacija i kvantifikacija spojeva

Identifikacija pojedini hlapljivih komponenti provedena je usporedbom spektara masa s onima sadržanima u NIST bazi podataka (NIST, Gaithersburg, USA) te usporedbom Kováts-evih retencijskih indeksa. Retencijski indeks (Kováts RI) za svaku hlapljivu komponentu izračunat je pomoću retencijskih vremena standardne otopine homolognog niza alkana C₈-C₂₀ analizirane pod istim kromatografskim uvjetima kao i uzorci ulja.

Kvantifikacija spojeva provedena je metodom normizacije površina. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost tri paralelna određivanja.

4.2.4.2. Senzorska analiza ulja

Senzorske analize proveo je šesteročlani panel selekcioniranih i utreniranih analitičara koji znaju prepoznati pozitivne i negativne karakteristike ulja i koristiti definiranu ljestvicu za vrednovanje ulja.

Uzorci ulja (15 mL) bili su natočeni u prozirne čašice od 50 mL te pokriveni satnim stakalcem (Slika 6.). Ulje je analitičarima bilo prezentirano na sobnoj temperaturi. Svaki analitičar morao je ocijeniti boju, bistroću, miris i okus repičinoga ulja. Za svako navedeno svojstvo analitičar je, na temelju opisa senzorskih karakteristika hladno prešanog te nerafiniranog repičinoga ulja, prikazanih u priložima 1. i 2., dodijelio ocjenu od 1 do 5 ispunivši ocjenjivački listić (Prilog 3.). Sva 4 ulja ocijenjena su na jednoj sjednici, a između ocjenjivanja pojedinih uzoraka ulja senzorski analitičari su koristili kruh, jabuku i vodu. Ocjena svakog analitičara za pojedino svojstvo pomnožena je s pripadajućem faktorom značajnosti, a izračunati ponderirani bodovi za sva četiri svojstva su zbrojeni. Kao rezultat senzorske analize prikazana je srednja vrijednost ponderiranih bodova panela.



Slika 6. Uzorci ulja pripremljeni za senzorsku analizu (vlastita fotografija)

4.2.4.3. Test preferencije

Test preferencije proveden je na grupi potrošača (muškaraca i žena) od 25-65 godina. Potrošačima su uzorci prezentirani u plastičnim šifriranim čašama pokrivenim satnim stakalcem. Potrošači su kušali sva 4 ulja te ih prema svojim preferencijama poredali redom: od ulja koje bi najvjerojatnije koristili u svojoj prehrani do onog kojeg ne bi toliko ili uopće koristili, a svoje su rezultate zapisali na ocjenjivački listić (Prilog 4.). I u ovom je testiranju kušačima ponuđen kruh, jabuka i voda kako bi mogli lakše rangirati dobivene uzorke.

Nakon provedene analize, rangiranim uzorcima dodijeljeni su bodovi, i to tako da uzorak koji je potrošač stavio na prvo mjesto dobije 4 boda, onaj na drugom mjestu 3, na trećem 2 a na posljednjem mjestu u ranking testu 1 bod. Bodovi svih kušača su zbrojeni a kao rezultat testa preferencije prikazan je ukupni broj bodova pojedinog uzorka ulja.

4.2.5. Upitnik o učestalosti konzumacije ulja i masti

Upitnici o učestalosti konzumacije jela i pića (FoodFrequencyQuestionare - FFQ) provode se kako bi se utvrdile navike i stavovi potrošača u odabiru pojedinog prehrambenog proizvoda. Istraživanje je provedeno *on-line* upitnikom kreiranim preko *Google Docs* aplikacije. Anketa je provedena među potrošačima koji su sudjelovali u testu preferencije. Primjer anketnog listića prikazan je u Prilogu 5.

4.2.6. Statistička analiza

Na dobivenim rezultatima provedena je analiza varijance kako bi se utvrdio utjecaj temperature kondicioniranja na hlapljive komponente i senzorsku ocjenu nerafiniranog repičinoga ulja. Također je provedena analiza varijance na rezultatima testa preferencije kako bi se utvrdilo da li postoji razlika u izboru pojedinoga ulja. Osim ANOVA-e, izračunati su i faktori korelacije udjela pojedinih hlapljivih komponenti s temperaturom proizvodnje ulja kako bi se utvrdio utjecaj povećanja temperature na formiranje spojeva arome repičinoga ulja.

Rezultati testa preferencije uspoređeni su s rezultatima ankete o učestalosti konzumacije ulja i masti, kako bi se utvrdilo da li postoji korelacija između navika potrošača i odabira repičinoga ulja. Sve navedene statističke metode provedene su korištenjem programskog paketa Statistica v.12 (StatSoft, 2013)

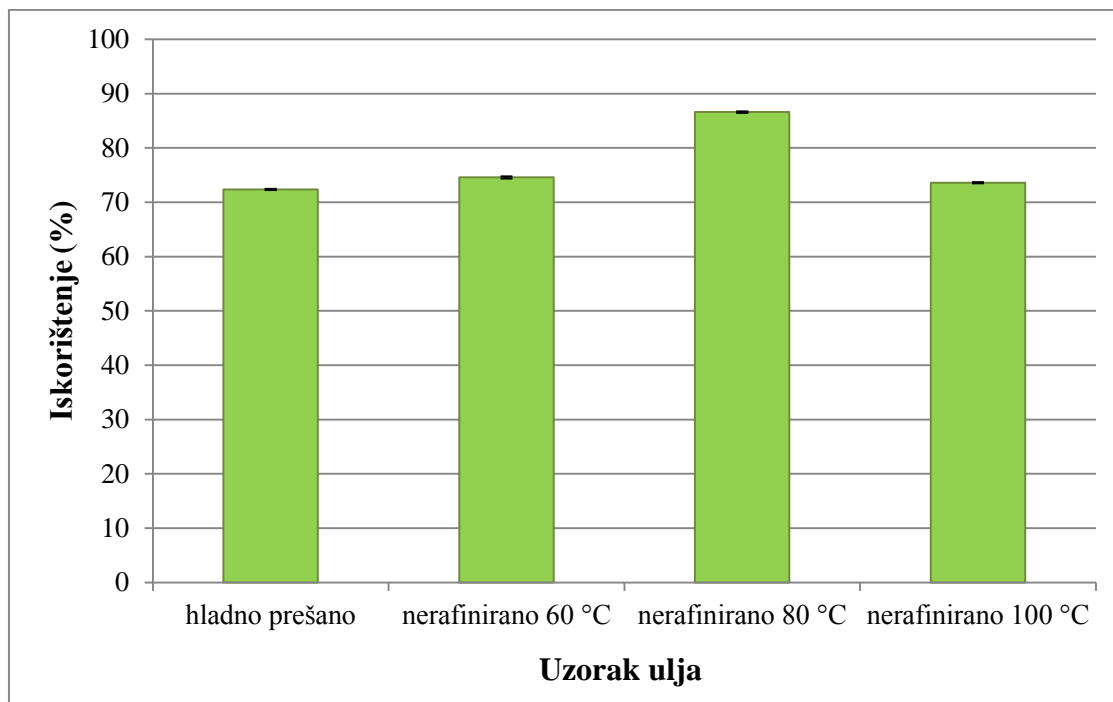
5. REZULTATI

U ovom poglavlju prikazani su rezultati istraživanja. Svi rezultati prikazani su kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija. Osnovni parametri kvalitete (udio vode i ulja) sjemena uljane repice korištenog u ovom radu prikazani su u Tablici 2. Udjeli vode i ulja određeni su i u pogačama nakon proizvodnje ulja a rezultati korišteni za izračunavanje iskorištenja procesa koje je prikazano na Slici 7. U tablicama 3.-5. nalazi se sastav i udio hlapljivih spojeva proizvedenih repičinih ulja. U navedenim tablicama također su prikazani rezultati analize varijance koji pokazuju ovisnost hlapljivih spojeva o načinu proizvodnje ulja te korelacija hlapljivih spojeva s temperaturom proizvodnje ulja. Rezultati senzorske analize prikazani su na Slici 8. dok su rezultati testa preferencija grupe potrošača prikazani u Tablici 6. i na Slici 9. U Tablicama 7. i 8. prikazani su rezultati ankete o učestalosti konzumiranja ulja i masti u prehrani provedene među grupom potrošača.

Tablica 2. Osnovni parametri kvalitete sjemena uljane repice te udio ulja i vode u pogačama

Parametar kvalitete	Sjeme uljane repice
Udio vode (%)	6,61 \pm 0,05
Udio ulja* (%)	47,58 \pm 0,12

*izraženo na suhu tvar sjemena



Slika 7. Iskorištenje procesa laboratorijske proizvodnje repičinoga ulja

Tablica 3. Sastav i udio hlapljivih spojeva (izotiocijanata, spojeva sa sumporom i spojeva s dušikom) u proizvedenim repičinim uljima

Spoj (% od ukupnih hlapljivih spojeva)	Uzorak ulja			
	Hladno prešano	Nerafinirano 60 °C	Nerafinirano 80 °C	Nerafinirano 100 °C
<i>Izotiocijanati</i>				
2-izotiocijanatbutan [§]	1,45 ± 0,39	2,02 ± 0,26	2,58 ± 0,50	0,87 ± 0,05
1-izotiocijanatbutan ^{§¥}	0,17 ± 0,01	0,15 ± 0,01	nd*	nd
4-izotiocijanatbut-1-en ^{§¥}	54,75 ± 0,42	66,02 ± 0,36	23,02 ± 3,76	8,23 ± 1,06
4-metilizotiocijantpentan ^{§¥}	0,21 ± 0,00	0,20 ± 0,02	nd	nd
<i>Spojevi sa sumporom</i>				
Karbonil-sulfid [§]	0,79 ± 0,06	0,64 ± 0,05	nd	0,58 ± 0,12
Etantio ^{§£}	0,43 ± 0,04	0,24 ± 0,05	0,57 ± 0,16	2,61 ± 0,14
Dimetil-sulfid [§]	1,24 ± 0,02	0,43 ± 0,16	1,43 ± 0,13	0,51 ± 0,15
Ugljikov disulfid [§]	2,28 ± 0,12	0,12 ± 0,21	3,71 ± 0,97	nd
Dimetilsulfon	nd	0,08 ± 0,14	0,38 ± 0,26	nd
4-etil-5-metiliazol ^{§¥}	8,90 ± 0,17	10,91 ± 0,69	5,48 ± 0,65	2,45 ± 0,45
<i>Spojevi s dušikom</i>				
Urea ^{§£}	nd	nd	nd	1,46 ± 0,07
2,5-dimetilpirolin	nd	0,11 ± 0,10	nd	nd
2-metil-but-2-enonitril ^{§£}	3,45 ± 0,13	3,05 ± 0,19	9,72 ± 0,45	24,71 ± 1,67
Penta-2,4-dienonitril ^{§£}	nd	nd	0,25 ± 0,29	1,71 ± 0,71
1-izopropilbutanamin ^{§£}	nd	nd	nd	0,25 ± 0,03
2-metilheks-5-enonitril ^{§£}	1,46 ± 0,15	1,69 ± 0,20	7,01 ± 0,97	22,19 ± 1,59
4-metilpirolidin-2-on ^{§¥}	0,41 ± 0,05	0,54 ± 0,12	nd	nd
5-metilheksanonitril ^{§£}	nd	nd	nd	0,16 ± 0,01
Heksanonitril [§]	1,27 ± 0,05	0,94 ± 0,04	2,43 ± 0,32	1,65 ± 0,20
(1H)-pirol-2-iletan-1-on	nd	nd	nd	0,09 ± 0,08
4,5-epitiovaleronitril ^{§¥}	2,64 ± 0,09	0,46 ± 0,08	nd	0,15 ± 0,09
5-metilpiopentanonitril ^{§£}	nd	nd	nd	0,19 ± 0,17
1-benzenpropanonitril ^{§£}	nd	nd	nd	0,23 ± 0,03

*nije detektirano; [§] način proizvodnje ima statistički značajan utjecaj ($p \leq 0,05$); [£] temperatura procesa proizvodnje ulja pozitivno korelira sa spojem; [¥] temperatura procesa proizvodnje ulja negativno korelira sa spojem

Tablica 4. Sastav i udio hlapljivih spojeva (alkohola, aldehida i ketona) u proizvedenim repičinim uljima

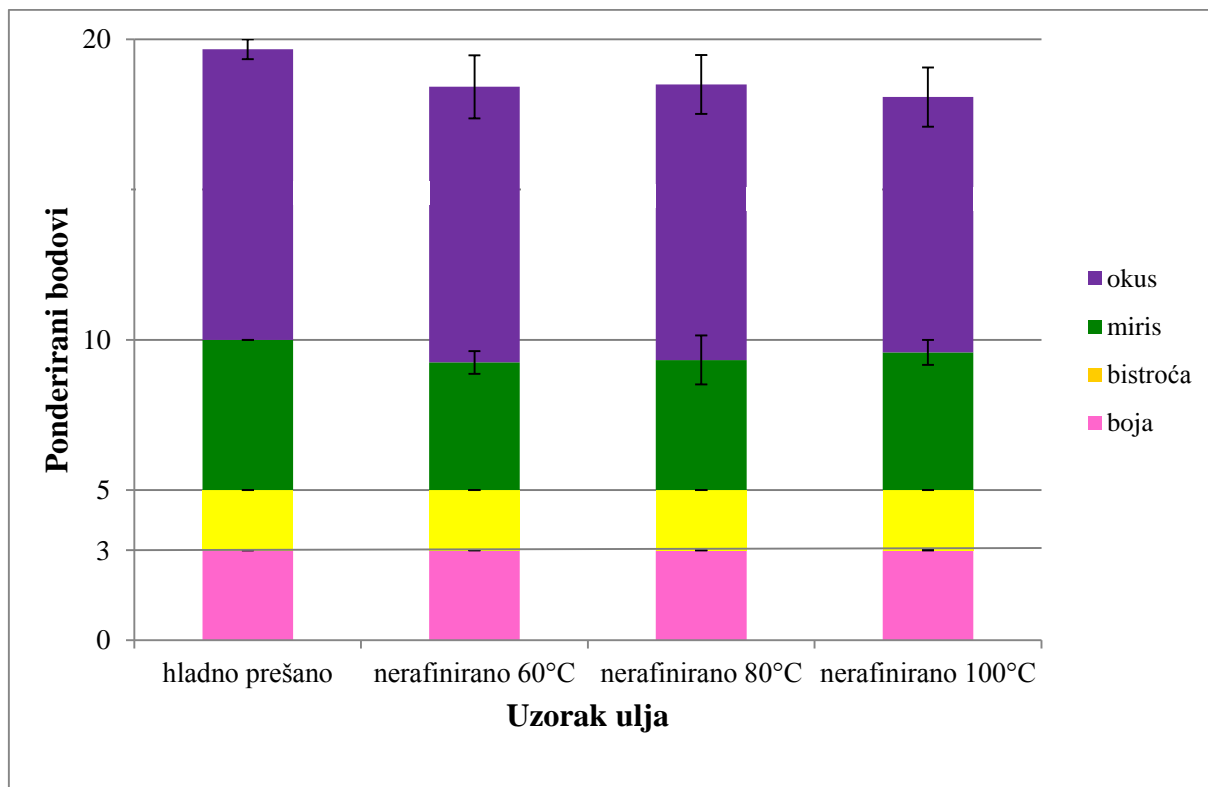
Spoj (% od ukupnih hlapljivih spojeva)	Uzorak ulja			
	Hladno prešano	Nerafinirano 60 °C	Nerafinirano 80 °C	Nerafinirano 100 °C
<i>Alkoholi</i>				
2-metilbutan-1-ol	nd*	0,07 ± 0,13	0,11 ± 0,23	nd
Pentan-1-ol [§]	1,92 ± 0,05	1,17 ± 0,26	2,95 ± 0,45	nd
Heksan-1-ol [§]	3,15 ± 0,16	1,76 ± 1,50	5,57 ± 1,11	0,14 ± 0,18
Hept-3-en-1-ol ^{§£}	nd	nd	nd	0,55 ± 0,19
Heksa-1,5-dien-3-ol ^{§£}	nd	nd	nd	5,01 ± 0,33
Heptan-1-ol	0,19 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,10 ± 0,20	nd
2-metilhept-6-en-1-ol [§]	1,12 ± 0,06	0,92 ± 0,20	1,79 ± 0,73	nd
2,5-dimetilcikloheksanol ^{§¥}	0,13 ± 0,04	nd	nd	nd
<i>Aldehidi</i>				
Propanal ^{§£}	nd	nd	nd	0,39 ± 0,06
3-metilbutanal ^{§£}	nd	0,02 ± 0,02	0,64 ± 0,13	0,37 ± 0,12
2-metilbutanal ^{§£}	nd	nd	0,97 ± 0,16	0,70 ± 0,08
Heksanal [§]	7,00 ± 0,33	2,83 ± 0,11	13,07 ± 0,47	2,29 ± 0,18
Heptanal [§]	1,14 ± 0,12	0,70 ± 0,02	2,86 ± 0,29	0,69 ± 0,03
Hept-2-enal	0,21 ± 0,07	0,13 ± 0,00	0,57 ± 0,43	nd
Oktanal [§]	0,59 ± 0,01	0,54 ± 0,08	1,68 ± 0,07	0,53 ± 0,03
Benzaldehid ^{§£}	nd	nd	0,41 ± 0,27	0,47 ± 0,08
Okt-2-enal	nd	0,02 ± 0,04	0,09 ± 0,11	0,09 ± 0,09
Nonanal [§]	0,43 ± 0,03	0,52 ± 0,06	2,08 ± 0,15	0,72 ± 0,04
<i>Ketoni</i>				
Pentan-2,3-dion	nd	nd	1,30 ± 1,71	0,92 ± 0,07
4-metilheksan-2-on	nd	0,02 ± 0,04	0,16 ± 0,11	nd
Heptan-2-on ^{§£}	nd	nd	nd	0,19 ± 0,02
6-metilhept-5-en-2-on [§]	0,46 ± 0,16	0,60 ± 0,04	1,24 ± 0,48	0,34 ± 0,03
Okt-3-en-2-on	0,18 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,33 ± 0,22	0,15 ± 0,02
Acetofenon ^{§¥}	0,16 ± 0,01	nd	nd	nd

*nije detektirano; [§] način proizvodnje ima statistički značajan utjecaj ($p \leq 0,05$); [£] temperatura procesa proizvodnje ulja pozitivno korelira sa spojem; [¥] temperatura procesa proizvodnje ulja negativno korelira sa spojem

Tablica 5. Sastav i udio hlapljivih spojeva (pirazina, furana te ostalih spojeva) u proizvedenim repičinim uljima

Spoj (% od ukupnih hlapljivih spojeva)	Uzorak ulja			
	Hladno prešano	Nerafinirano 60 °C	Nerafinirano 80 °C	Nerafinirano 100 °C
<i>Pirazini</i>				
1-metilpirazin ^{§£}	nd*	nd	nd	1,26 ± 0,3
2,5-dimetilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	1,88 ± 0,14
2-etilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,53 ± 0,02
2,6-dimetilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,72 ± 0,05
2-etil-6-metilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,52 ± 0,25
2-etil-3-metilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,47 ± 0,01
2-etil-5-metilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,73 ± 0,05
3-etil-2,5-dimetilpirazin ^{§£}	nd	nd	nd	0,62 ± 0,03
<i>Furani</i>				
Furfural ^{§£}	nd	nd	nd	6,69 ± 1,27
furan-2-ilmetanol ^{§£}	nd	nd	nd	0,86 ± 0,30
(3H)-dihidrofuran-2-on ^{§£}	0,13 ± 0,12	0,21 ± 0,02	0,50 ± 0,36	0,72 ± 0,02
5-metilfurfur-2-al ^{§£}	nd	nd	nd	1,64 ± 0,11
5-etil-(3H)-dihidrofuran-2-on	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,14	nd
<i>Ostali spojevi</i>				
Limonen [§]	0,22 ± 0,04	0,18 ± 0,01	0,62 ± 0,10	0,17 ± 0,02
2-metoksi-4-vinilfenol	nd	nd	tr**	0,21 ± 0,05
2,2,3,3-tetrametilbutan ^{§£}	0,36 ± 0,05	0,09 ± 0,08	0,48 ± 0,32	0,06 ± 0,05
2,2,4-trimetilpentan [§]	1,45 ± 0,13	0,55 ± 0,09	3,38 ± 0,23	0,26 ± 0,04
Hepta-1,5-dien	nd	nd	nd	0,27 ± 0,46
5-metilhept-1-en ^{§£}	nd	nd	nd	0,31 ± 0,11
n.i. 1	1,20 ± 0,08	0,36 ± 0,09	1,42 ± 1,64	nd
n.i. 2 ^{§¥}	0,20 ± 0,01	nd	nd	nd
n.i. 3 ^{§¥}	0,08 ± 0,00	nd	nd	nd
n.i. 4 ^{§¥}	nd	nd	nd	0,34 ± 0,05

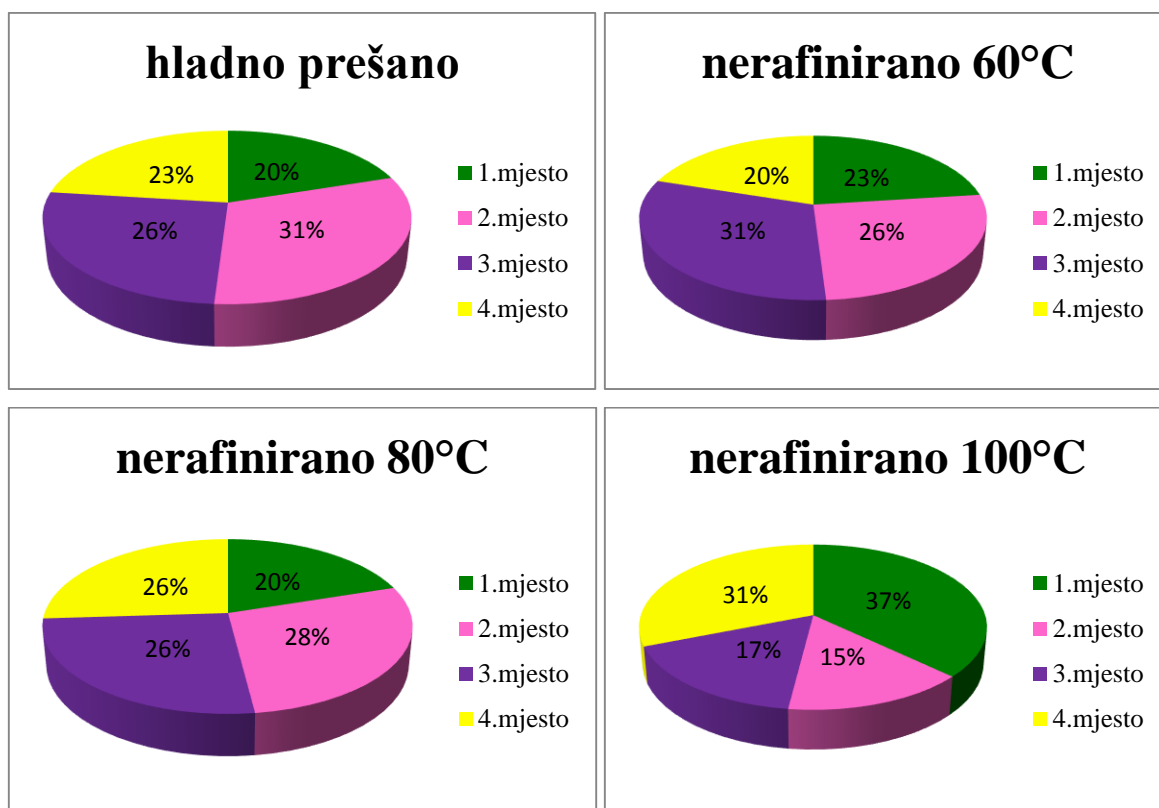
*nije detektirano; **tragovi (<0,005); [§] način proizvodnje ima statistički značajan utjecaj (p≤0,05); [£] temperatura procesa proizvodnje ulja pozitivno korelira sa spojem; [¥] temperatura procesa proizvodnje ulja negativno korelira sa spojem



Slika 8. Rezultati senzorske analize proizvedenih uzoraka repičinoga ulja

Tablica 6. Ukupan broj bodova ostvaren rangiranjem uzoraka repičinoga ulja u testu preferencije provedenim među grupom potrošača

Broj bodova	Uzorak ulja			
	Hladno prešano	Nerafinirano 60 °C	Nerafinirano 80 °C	Nerafinirano 100 °C
Ukupno	87	88	85	90



Slika 9: Rezultati rangiranja proizvedenih uzoraka repičinoga ulja u testu preferencije provedenim među grupom potrošača

Tablica 7. Rezultati upitnika o navikama potrošača u korištenju ulja i masti u svakodnevnoj prehrani

Ulje	Nikad	Jednom mjesечно	Jednom tjedno	2-3 puta tjedno	4-6 puta tjedno	Svakodnevno
Rafinirano jestivo ulje	1	5	3	14	8	4
Djevičansko maslinovo ulje	0	1	5	14	7	8
Ostala hladno prešana ulja	25	6	2	2	0	0
Nerafinirano ulje	9	11	6	8	1	0

Tablica 8. Rezultati upitnika preferencije k pojedinom ulju

Ulje	1.mjesto	2.mjesto	3.mjesto
Djevičansko maslinovo ulje	28	3	3
Laneno ulje	0	2	1
Konopljino ulje	0	0	3
Hladno prešano repičino ulje	1	4	4
Nerafinirano bučino ulje	9	12	2
Tamno sezamovo ulje	0	1	3
Rafinirano jestivo ulje	4	8	14

6. RASPRAVA

U posljednjih desetak godina ponuda hladno prešanih ulja u Republici Hrvatskoj značajno je porasla. Potrošači prepoznaju visoku nutritivnu vrijednost repičinoga ulja koja se može prepisati njegovom povoljnom sastavu masnih kiselina i gotovo idealnom omjeru ω -6 i ω -3 masnih kiselina. Smatra se da hladno prešana ulja, pa tako i hladno prešano repičino ulje, sadrže veće udjele bioaktivnih komponenti jer su proizvedena bez termičke obrade. Međutim, znanstvenim istraživanjima je dokazano da se zagrijavanjem (kondicioniranjem) sjemena uljane repice prije procesa prešanja značajno povećava udio bioaktivnih komponenti. Dužim kontaktom ulja i ostatka sjemena dolazi do bolje ekstrakcije antioksidanasa (tokoferola, polifenola, fitosterola) u ulje (Kraljić i sur., 2013). Sjeme uljane repice bogato je fenolnim spojevima. Dominantni fenolni spoj uljane repice je sinapinska kiselina (Naczki i sur., 1998). Kondicioniranjem sjemena uljane repice pri povišenim temperaturama dolazi do dekarboksilacije sinapinske kiseline te nastaje novi fenolni spoj, kanolol. Kanolol je manje hidrofilni spoj od sinapinske kiseline te zbog toga ima bolju topljivost u ulju. Udio fenolnih spojeva u ulju koje je proizvedeno iz sjemena prethodno kondicioniranog na 165 °C je i do 250 puta je viši nego u ulju koje je proizvedeno hladnim prešanjem (Wakamatsu i sur., 2005). No proces kondicioniranja sjemena potrebno je optimirati jer u protivnom može doći do nuspojava. Kondicioniranjem pri vrlo visokim temperaturama povećava se udio sumpora u ulju, može doći do oksidacije i do senzorskih nedostataka kao što su tamnija boja ulja te okus po zagorenom (Brühl i Matthaüs, 2008). Cilj ovog rada bio je utvrditi kako primjena temperatura kondicioniranja do 100 °C (60, 80 i 100 °C), kod kojih je uočeno značajno povećanje fenolnih spojeva (do 60 puta) (Kraljić i sur., 2013), utječe na formiranje hlapljivih komponenti te na senzorska svojstva repičinoga ulja.

Za proizvodnju ulja u ovom radu korišteno je sjeme uljane repice hibrida PR46W20 uzgojeno u vegetacijskoj godini 2012/2013. na eksperimentalnom polju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Hibrid PR46W20 je hibrid proizvođača Pioneer, odlikuje ga visoki udio ulja, stabljika je srednje visine te je komercijalno dostupan na hrvatskom tržištu (Agroportal, 2012).

Rezultati osnovnih parametara sjemena prikazani su u Tablici 2. Određivani su udjel vode i ulja u sjemenu. Udjel vode u sjemenu ovisi o stupnju zrelosti sjemena, vremenskim prilikama tijekom sazrijevanja i žetve, a kod uskladištenog sjemena i o relativnoj vlažnosti zraka. Hibrid PR46W20 je imao udio vode 6,61 % što je skladu s preporukama o skladišnoj vlazi sjemena. Skladišna vlaga sjemena mora biti niža od kritične vlažnosti koja za sjeme uljane repice iznosi 9 %. Povećana vlažnost sjemena izaziva biokemijske promjene u sjemenu pa može doći do razgradnje, klijanja, razvoja plijesni i drugih mikroorganizama. Time se umanjuje

kvaliteta sjemena i povećavaju se troškovi proizvodnje, budući da je takvo sjeme prije skladištenja i prerade potrebno sušiti (Rade i sur., 2001). Također, viši udio vode u sjemenu značio bi i nižu cijenu otkupa sjemena. Prema Pravilniku o kontroli kvalitete soje, suncokreta i uljane repice u otkupu (Pravilnik, 2010) koji propisuje da udio vode u sjemenu ne smije prelaziti 9 %. Za udio vode niži od 9 % cijena otkupa sjemena se uvećava za 1 % za svaki dodatni postotak ispod 9 % do 6 % (Pravilnik, 2010). Prema istom Pravilniku, udio ulja u sjemenu uljane repice u otkupu treba iznositi minimalno 40 %. Udio ulja u hibridu PR46W20 bio je 47,58 % izražen na suhu tvar sjemena. Prema tome, ovo sjeme može postići višu cijenu otkupa jer se za sadržaj ulja iznad 40 % cijena uvećava za 1,5 % za svaki dodatni postotak iznad 40 %.

Iz sjemena hibrida PR46W20 proizvedena su hladno prešano repičino ulje te tri nerafinirana repičina ulja koja su proizvedena prešanjem uz prethodno kondicioniranje sjemena pri temperaturama od 60, 80 i 100 °C. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (Pravilnik, 2012), hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 °C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Postupak hladnog prešanja sve više postaje konvencionalna metoda proizvodnje ulja zbog sve veće želje potrošača za prirodnim proizvodima. Postupak je jednostavan, ekološki prihvatljiv, ne zahtijeva puno energije. Nedostaci postupka su nisko iskorištenje procesa proizvodnje i otežana uspostava stalnog kemijskog sastava ulja (Siger i sur., 2008).

U procesu proizvodnje preostalih tri ulja temperatura je bila viša od 50 °C pa se ta ulja ne mogu svrstati u kategoriju hladno prešanih ulja već u nerafinirana repičina ulja. Kod tih uzoraka samljeveno sjeme uljane repice je kondicionirano prije prešanja pri temperaturama od 60, 80 i 100 °C u trajanju od 30 minuta. Prema Pravilniku (2012) nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Hidrotermička obrada, tj. kondicioniranje sjemena prije izdvajanja ulja iz sjemena provodi se s ciljem povećanja iskorištenja procesa. U procesu kondicioniranja dolazi do bubrenja i koagulacije proteina što uzrokuje razaranje gel strukture eleoplazme i pucanje staničnih stjenki te dovodi do oslobađanja ulja koje se skuplja u veće kapljice i time se olakšava njegovo izdvajanje (Rac, 1964). Iskorištenje procesa proizvodnje ulja prikazano na Slici 7. Procesom kondicioniranja sjemena značajno se povećalo iskorištenje procesa proizvodnje repičinoga ulja (čak do 14,5 % u odnosu na hladno prešano ulje) što je u skladu s do sad objavljenim rezultatima (Kraljić i sur., 2013). Kao najbolja metoda proizvodnje ulja pokazalo

se prešanje uz prethodno kondicioniranje sjemena pri 80 °C (86,7 %) nakon kojeg slijedi prešanje uz kondicioniranje pri 60 °C (74,7 %), a zatim pri 100 °C (73,8 %). Značajan utjecaj na iskorištenje procesa ima udio vode u sjemenu i pripremljenom tijestu. Nešto niža iskorištenja procesa proizvodnje ulja kondicioniranjem pri 60 i 100 °C mogu se pripisati upravo neadekvatnoj vlažnosti tijesta prije prešanja. Temperatura od 60 °C nije bila dovoljna za isparavanje većih količina vode te je tijesto nakon kondicioniranja bilo dosta vlažno. S druge strane, zbog visoke temperature (100 °C) došlo je do isparavanja vode te je sjeme prije prešanja bilo suho, bez obzira na veću količinu vode dodane u procesu kondicioniranja (240 mL naspram 140 mL dodanih kod kondicioniranja pri 80 °C). Unatoč tome, kondicioniranjem sjemena pri sve tri korištene temperature povećalo se iskorištenje procesa proizvodnje ulja u odnosu na postupak hladnog prešanja kojim je izdvojeno 72,5 % od ukupnog ulja u sjemenu.

Hlapljive komponente određene su metodom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (SPME), a analizirane su korištenjem plinske kromatografije u tandemu sa spektrometrijom masa (GS/MS). U proizvedenim uljima detektirano je ukupno 70 hlapljivih spojeva arome od kojih je 66 identificirano. Spojevi su podijeljeni u nekoliko skupina ovisno o kemijskoj strukturi (izotiocijanati, spojevi sa sumporom, spojevi s dušikom, alkoholi, aldehidi ketoni, pirazini, spojevi s furanskom jezgrom te ostali spojevi). Udio pojedine hlapljive komponente prikazan je kao % od ukupnih hlapljivih komponenti, a rezultati su prikazani u tablicama 3.-5. Najveći broj identificiranih spojeva čine spojevi s dušikom (13 spojeva), zatim aldehidi (10 spojeva), potom alkoholi (8) i pirazini (8), ketoni (6) i spojevi sa sumporom (6), furani (5), izotiocijanati (4) te ostali spojevi. Hlapljivi spojevi nosioci su arome repičinoga ulja a literaturni podaci o okusu i mirisu nekih od identificiranih hlapljivih spojeva repičinoga ulja prikazani su u Prilogu 6a. i 6b.

Specifični hlapljivi spojevi repičinoga ulja su spojevi koji u svojoj strukturi sadrže sumpor i dušik. Oni nastaju hidrolizom glukozinolata, sekundarnih biljnih metabolita, koju katalizira enzim mirozinaza (Charron i Sams, 2004).

U proizvedenim uzorcima ulja identificirana su četiri spoja iz skupine izotiocijanata. Najzastupljeniji hlapljivi spoj u hladno prešanom ulju te nerafiniranom ulju proizvedenom pri 60 °C je 4-izotiocijanatbut-1-en (54,75-66,02 %). Kondicioniranjem sjemena na 60 °C došlo je do povećanja udjela izotiocijanata u uljima što se može pripisati povećanoj aktivnosti mirozinaze na temperaturama od 50-70 °C (Przybylski i sur., 2005). Daljnjim povišenjem temperature kondicioniranja (80 i 100 °C) u dio izotiocijanata znatno se smanjuje jer dolazi do inhibicije enzima mirozinaze (Castelo-Branco, 2010). Od prisutnih izotiocijanata, 2-izotiocijanatbutan odgovoran je za okus po zelenom, 1-izotiocijanatbutan daje ulju okus po

zelenom i po sumporu dok je 4-izotiocijanatbut-1-en odgovoran za aromatičan i opor okus ulja (TGSC, 2014).

Spojevi sa sumporom također nastaju hidrolizom glukozinolata no njihov je udio znatno niži naspram izotiocijanata. Od ukupno šest identificiranih spojeva sa sumporom 4-etil-5-metiltiazol je najzastupljeniji. Njegov udio u hladno prešanom ulju te nerafiniranom ulju proizvedenom pri 60 °C je najviši i kreće se u raspon od 8,90 do 10,91 %. Povišenjem temperature kondicioniranja na 80 °C i 100 °C njegov udio se smanjuje što se također može pripisati smanjenoj aktivnosti mirozinaze. Osim 4-etil-5-metiltiazola identificirani su još i karbonil-sulfid koji ulju daje okus po sulfidima, etantiol koji je odgovoran za okus po luku, ugljikov disulfid čija prisutnost daje ulju slatkast okus te miris po kloroformu, i dimetilsulfon koji ulju daje miris po zagorenom (TGSC, 2014; EPA, 2014; Sigma-Aldrich, 2014).

Među identificiranim spojevima s dušikom najzastupljeniji su 2-metil-but-2-enonitril i 2-metilheks-5-enonitril. Njihov udio se znatno povećava povišenjem temperature pa je tako najviši udio spojeva s dušikom zamijećen u nerafiniranom ulju proizvedenom pri 100 °C. Spojevi s dušikom, odnosno nitrili, također nastaju razgradnjom glukozinolata ali pod djelovanjem epitiospecifičnih enzima. Nastanak izotiocijanata ili nitrilnih spojeva uvjetovan je vrstom glukozinolata ali isto tako uvjetima tijekom njihove hidrolize (Kopjar i sur., 2012).

Osim navedenih spojeva identificirani su još i alkoholi, aldehidi i ketoni. Ovi spojevi su glavni sekundarni produkti oksidacije masnih kiselina, i većinom nastaju oksidacijskom degradacijom nezasićenih masnih kiselina poput oleinske, linolne i linolenske (Petersen i sur., 2012). Identificirano je šest alkohola: 2-metilbutan-1-ol, pentan-1-ol, heksan-1-ol, hept-3-en-1-ol, heksa-1,5-dien-3-ol, heptan-1-ol, 2-metilhept-6-en-1-ol te 2,5-dimetilcikloheksanol od kojih je najzastupljeniji heksan-1-ol. Pentan-1-ol i heksan-1-ol daju ulju svjež, voćan i aromatičan okus dok 2-metilbutan-1-ol ulju daje okus po luku, heptan-1-ol po kemikalijama i zelenom a hept-3-en-1-ol okus po banani, maslacu, kavi, zelenom i pepermintu (Sigma-Aldrich, 2014; Swift, 2002; Kiritsakis, 1998; Petersen i sur., 2012). S obzirom na to da nezasićeni alkoholi (hept-3-en-1-ol, heksa-1,5-dien-3-ol, 2-metilhept-6-en-1-ol) imaju niži prag osjetljivosti mogu bitnije utjecati na aromu od zasićenih alkohola (Belitz i sur., 2009).

Aldehidi su spojevi koji imaju nizak prag detekcije pa već u malim količinama mogu doprinijeti aromi ulja (Belitz i sur., 2009). Od deset identificiranih aldehida u uzorcima ulja, sedam ih spada u grupu nerazgranatih aldehida i to su: propanal, heptanal, hept-2-enal, heksanal, oktanal, okt-2-enal i nonanal. Heksanal je tipičan nerazgranati aldehyd koji je glavni produkt oksidacije linolne masne kiseline i zbog svoje visoke koncentracije može bitno utjecati na aromu (Belitz i sur., 2009). Heptanal i heksanal daju ulju okus po travi, jabuci, zelenom,

loju, masnoći i upaljenom plodu. Hept-2-enal pridonosi okusu po masnoći, sapunu, bademima i ulju a okt-2-enal po zelenom, orašastim plodovima, masnoći i ulju. Oktanal je odgovoran za okus po masnoći, sapunu, zelenom, ulju te svježem okusu a nonanal za okus po agrumima, zelenom, masnoći, ulju, sapunu, loju i voću (Petersen i sur., 2012). Nonanal je prisutan u značajno manjim količinama od heksanala ali zbog svog vrlo niskog praga osjetljivosti može nadjačati aromu heksanala (Belitz i sur., 2009). Prisutni razgranati aldehidi su: 3-metilbutanal, 2-metilbutanal i benzaldehid. Glavni put nastajanja razgranatih aldehida su reakcije razgradnje slobodnih aminokiselina, vjerojatno Streckerove reakcije (García i sur., 1991). 3-metilbutanal daje ulju voćan okus te okus po kakau i orašastim plodovima.. Benzaldehid odgovoran je za okus po bademima i zagorenom šećeru (BASF, 2014; Petersen i sur., 2012). Udio aldehida je najviši kod nerafiniranog ulja proizvedenog pri 80 °C, što nije u skladu s literaturom gdje se navodi kako formiranje aldehida pozitivno korelira s temperaturom (Schaich, 2005). No, to se povećanje udjela (izraženog kao % od ukupnih hlapljivih spojeva) može pripisati činjenici da se udio izotiocijanata i spojeva sa sumporom značajno smanjio u nerafiniranom ulju proizvedenom kondicioniranjem na 80 °C dok se udio nitrila još nije značajno povećao.

Među ketonima, koji također nastaju u procesu oksidacije identificirani su pentan-2,3-dion, 4-metilheksan-2-on, heptan-2-on, 6-metilhept-5-en-2-on, okt-3-en-2-on i acetofenon. Najzastupljeniji je 6-metilhept-5-en-2-on koji daje okus po voću (BASF, 2014). 4-metilheksan-2-on daje okus i miris po sapunu, voću, plijesni te gorak okus a heptan-2-on okus po kakau, drvetu, siru te voćan okus. Okt-3-en-2-on daje okus i miris po ribi i masnoći (Swift, 2002; Petersen i sur., 2012).

Udio svih alkohola, aldehida i ketona u proizvedenim uljima je nizak (<1 %) što znači da nije došlo do značajnijih oksidacijskih proces u proizvedenim uljima.

Pirazini su spojevi koji nastaju Maillardovim reakcijama aminokiselina i šećera i nositelji su specifične arome po orašastim plodovima, drvetu, i arome po prženom. Minimalna temperatura koja je potrebna da bi došlo do formiranja pirazina je 100 °C (Siegmond i Murkovic, 2004). Identificirano je osam pirazina: 1-metilpirazin, 2,5-dimetilpirazin, 2-etilpirazin, 2,6-dimetilpirazin, 2-etil-6-metilpirazin, 2-etil-3-metilpirazin, 2-etil-5-metilpirazin te 3-etil-2,5-dimetilpirazin. Svi navedeni pirazini prisutni su jedino u uzorku ulja proizvedenom pri 100 °C što je u skladu s literaturom (Siegmond i Murkovic, 2004). Najzastupljeniji je 2,5-dimetilpirazin (1,88 %). Pirazini ulju daju specifičan okus po kakau, prženim orašastim plodovima, drvetu, prženim krumpirićima (2,5-dimetilpirazin), čokoladi (2,6-dimetilpirazin), prženom krumpiru, žitaricama, zemlji (2-etil-3-metilpirazin), zelenom,

voću (2-etil-5-metilpirazin), zagorenim bademima (3-etil-2,5-dimetilpirazin), maslacu te maslacu od kikirikija (2-etilpirazin) (Siegmond i Murkovic, 2004; Leffingwell, 2014).

Derivati furana su također jedni od prisutnih spojeva u proizvedenim uljima. Postoje dva mehanizma nastajanja furana: lipidnaperoksidacija te razgradnja ugljikohidrata (Siegmond i Murkovic, 2004). Identificirani derivati furana su: furfural, furan-2-ilmetanol, (3H)-dihidrofuran-2-on, 5-metilfurfur-2-al i 5-etil-(3H)-dihidrofuran-2-on. Udio navedenih furana najveći je u ulju proizvedenom pri 100 °C što je u skladu s dostupnom literaturom jer je za njihovo formiranje potrebna viša temperatura (Siegmond i Murkovic, 2004).

Među ostalim spojevima identificirani su još i limonen, 2-metoksi-4-vinilfenol, dva alkana: 2,2,3,3-tetrametilbutan i 2,2,4-trimetilpentan te dva alkena: hepta-1,5-dien i 5-metilhept-1-en. Limonen je prisutan u svim uzorcima ulja ali ne pokazuje korelaciju s temperaturom proizvodnje. Daje ulju miris po citrusu (Leffingwell, 2014). 2-metoksi-4-vinilfenol je prisutan samo u uzorcima ulja proizvedenim pri 80 °C (u tragovima) i 100 °C (0,34 %). Zbog strukturnih sličnosti s kanololom, vjerujemo da 2-metoksi-4-vinilfenol nastaje razgradnjom kanolola i to odcjepljivanjem jedne metoksi skupine. Udio kanolola pozitivno korelira s temperaturom kondicioniranja (Wakamatsu i sur., 2005), a samim time i udio 2-metoksi-4-vinilfenol s obzirom na predloženi mehanizam nastajanja.

Provedena je statistička obrada podataka (ANOVA) kao bi se utvrdio utjecaj načina proizvodnje na udio pojedinih hlapljivih komponenti. Iz rezultata je vidljivo kako način proizvodnje statistički značajno ($p \leq 0,05$) utječe na izotiocijanate, pirazine, spojeve s dušikom (izuzev 5-metiltiopentanonitrila i 2,5-dimetilpirolina), spojeve sa sumporom (izuzev dimetilsulfona), furane (izuzev 5-etil-(3H)-dihidrofuran-2-ona) te na alkohole (pentan-1-ol, heksan-1-ol, hept-3-en-1-ol, heksa-1,5-dien-3-ol, 2-metilhept-6-en-1-ol te 2,5-dimetilcikloheksanol), aldehide (propanal, 3-metilbutanal, heksanal, heptanal, oktanal, benzaldehid i nonanal) i ketone (heptan-2-on, 6-metilhept-5-en-2-on i acetofenon).

Izračunati su i faktori korelacije pojedinačnih hlapljivih komponenti s temperaturama proizvodnje ulja. Povećanjem temperature dolazi do povećanje udjela: pirazina, 9 spojeva s dušikom (urea, 2-metil-but-2-enonitril, penta-2,4-dienonitril, 1-izopropilbutanamin, 2-metilheks-5-enonitril, 5-metilheksanonitril, 5-metiltiopentanonitril, (1H)-pirol-2-iletan-1-on, 1-benzenpropanonitril), 4 aldehida (propanal, 3-metilbutanal, 2-metilbutanal, benzaldehid), 4 furana (furfural, furan-2-ilmetanol, (3H)-dihidrofuran-2-on, 5-metilfurfur-2-al), 2 alkohola (hept-3-en-1-ol, heksa-1,5-dien-3-ol) te heptan-2-ona, 5-metilhept-1-ena, 2-metoksi-4-vinilfenola i etantiola.

Isto tako, povišenjem temperature dolazi do smanjenja udjela sljedećih spojeva: 4-metilpirolidin-2-on, 4-izotiocijanatbut-1-en, acetofenon, 4-etil-5-metiltiazol, 2,5-dimetilcikloheksanol, 4,5-epitiovaleronitril i 4-metilizotiocijanatpentan.

Senzorska analiza još je uvijek najučinkovitiji alat za procjenu kvalitete i razlike između pojedinih proizvoda (Angerosa, 2002). Uzorci ulja senzorski su ocijenjeni od strane šesteročlanog panela te su rezultati analize prikazani na Slici 8. Na temelju definirane ljestvice za vrednovanje ulja (Prilozi 1. i 2.) svaki analitičar morao je ocijeniti boju, bistroću, miris i okus bodovima od 1-5 te ispuniti ocjenjivački listić (Prilog 3.). Dodijeljene ocjene su nakon ocjenjivanja pomnožene pripadajućim faktorom značajnosti za boju (0,6), bistroću (0,4), miris (1,0) te okus (2,0). Na temelju toga su izračunati ponderirani bodovi za svako svojstvo, zbrojeni i kao rezultat senzorske analize prikazana je srednja vrijednost ponderiranih bodova. Maksimalan broj ponderiranih bodova koji uzorak ulja može dobiti na senzorskom ocjenjivanju je 20. Iz rezultata prikazanih na Slici 8. vidljivo je da je uzorak hladno prešanog ulja dobio najvišu senzorsku ocjenu (19,7), zatim uzorak nerafiniranog ulja pri 80 °C (18,5), 60 °C (18,4) i na kraju 100 °C (18,1). Sva proizvedena ulja mogu se prema senzorskom ocjenjivanju i postignutom zbroju ponderiranih bodova (većim od 17,6) svrstati u najvišu kategoriju kvalitete (Mandić i Perl, 2006).

Boja i bistroća su kod svih ulja dobile najviši mogući broj ponderiranih bodova. Male razlike vidljive su u ocjenjivanju mirisa i okusa proizvedenih uzoraka ulja. Uzorak hladno prešanog ulja je dobio najveću broj bodova za miris (5) što je u skladu s očekivanjima jer je to ulje proizvedeno iz svježeg sjemena, miris mu je ugodan i svojstven za upotrijebljenu sirovinu. Uzorak nerafiniranog ulja pri 100 °C dobio je 4,5 boda za miris jer se kod tog uzorka osjeti intenzivan miris prženog, dok su preostali uzorci nerafiniranog ulja pri 60 i 80 °C dobili 4,3 boda za miris. U ta se dva uzorka ulja može osjetiti svježina repičinoga sjemena uz naznaku blagog prženja. Nadalje, što se tiče okusa, uzorak hladno prešanog ulja je dobio najviše bodova (9,7) jer je okus bio ugodan, s jedva uočljivom gorčinom koja je svojstvena za repičino ulje. Najzastupljeniji hlapljivi spojevi koji su detektirani u hladno prešanom ulju su izotiocijanati, među kojima su 2-izotiocijanatbutan te 1-izotiocijanatbutan koji su odgovorni za okus po zelenom i po sumporu. Svojstvo blage gorčine hladno prešanom repičinom ulju možemo pripisati 4-izotiocijanatbut-1-enu koji je zaslužan i za aromu i za opor okus ulja. Nešto niži broj ponderiranih bodova za okus dobili su uzorci nerafiniranog ulja pri 60 i 80 °C te su one iznosile 9,2. U nerafiniranom ulju proizvedenom pri 60 °C javljaju se isti hlapljivi spojevi kao i kod hladno-prešanog ulja, a time i okus po zelenom, ali uz naznaku blago prženog zbog prisutnosti dimetilsulfona. Povećanjem temperature na 80 i 100 °C, zbog već spomenute smanjene

aktivnosti mirozinaze, dolazi do smanjenja udjela izotiocijanata, a povećava se udio aldehida, furana i pirazina. U nerafiniranom ulju proizvedenom pri 80 °C najviši je udio aldehida (heptanal, heksanal, hept-2-enal) s kojima povezujemo okus po travi, jabuci, zelenom, masnoći te orašastim plodovima (metilbutanal, okt-2-enal). Veći udio pirazina zabilježen je kod uzorka nerafiniranoga ulja pri 100 °C te je njegova srednja senzorska ocjena za okus iznosila 8,5. Od pirazina je najzastupljeniji 2,5-dimetilpirazin i upravo se njemu pripisuje okus po kakau, prženim orašastim plodovima, drvetu, zagorenim bademima, maslacu od kikirikija. Prema ovim rezultatima možemo zaključiti kako kondicioniranjem sjemena uljane repice možemo proizvesti repičino ulje koje ima okus po orašastim plodovima, no potrebno je koristiti temperature pri kojima će doći do formiranja aldehida i pirazina koji su nosioci arome po orašastim plodovima.

Test preferencije proveden je među grupom potrošača od 35 ljudi. Ispitanici su kušali ulje i rangirali od najboljeg prema najlošijem (Prilog 4.). Uzorak koji je bio najbolje rangiran dobio je 4 boda, a onaj najlošije rangiran 1 bod. Bodovi su zbrojeni za svako ulje, a ukupan broj bodova koji su uzorci dobili u testu preferencija prikazan je u Tablici 6. Najveći broj bodova (90) dobilo je nerafinirano repičino ulje proizvedeno kondicioniranjem pri 100 °C. Slijede ga nerafinirano ulje proizvedeno na 60 °C, pa hladno prešano, a najmanje bodova dobilo je ulje kondicionirano na 80 °C. No, razlike u bodovima među proizvedenim uzorcima vrlo su male, a statistička obrada podataka pokazala je kako nema značajne razlike među proizvedenim uzorcima ulja na temelju testa preferencije. Svi uzorci ulja gotovo su jednako zastupljeni na svim mjestima u testu preferencije što se može vidjeti iz rezultata prikazanih na Slici 9. Jedino je kod uzorka nerafiniranog ulja kondicioniranog na 100 °C vidljivo kako ga je najveći broj ispitanika svrstalo na ili 1.mjesto ili na 4.mjesto. Prema tome, prisutni pirazini te miris i okus po prženom odvajaju ovaj uzorak od drugih uzoraka, koji se ljudima ili jako sviđa ili ne sviđa.

Među istom grupom potrošača provedena je anketa tj. upitnik o učestalosti korištenja ulja i masti u svakodnevnoj prehrani (Prilog 5.). Rezultati su prikazani u tablicama 7. i 8. Iz rezultata je vidljivo da se hladno prešana ulja poput lanenog, konopljinog i repičinoga gotovo nikad ne upotrebljavaju u svakodnevnoj prehrani, iako su to ulja koja imaju dobar imidž. Najviše se koriste djevičansko maslinovo ulje te rafinirana jestiva ulja. Nerafinirana jestiva ulja kao što je bučino ulje koriste se nešto manje od rafiniranih ulja, ali još uvijek više nego hladno prešana ulja. Ovaj podatak možemo povezati s tradicijom korištenja bučinog ulja u nekim dijelovima Republike Hrvatske. Rezultati upitnika preferencije prema pojedinom ulju prikazani su u Tablici 8. te je vidljivo da je većina ispitanika na prvo mjesto stavila djevičansko maslinovo ulje, zatim nerafinirano bučino ulje te rafinirano jestivo ulje.

Kako bi se utvrdilo da li dosadašnje navike korištenja pojedinih ulja među potrošačima imaju utjecaj na rangiranje proizvedenih ulja u testu preferencije, provedena je statistička analiza. Izračunati su faktori korelacije mjesta koji je pojedino ulje dobilo u testu preferencije s učestalosti konzumacije pojedinog ulja te s preferencijama potrošača prema pojedinom ulju. Rezultati nisu pokazali značajnu korelaciju ni jednog ulja s ni jednim od navedenih faktora te se može zaključiti da dosadašnje navike potrošača nisu utjecale na izbor ulja u testu preferencije.

Na temelju provedenog istraživanja možemo zaključiti kako repičina ulja koja sadrže povećani udio bioaktivnih komponenti (proizvedena uz prethodno kondicioniranje sjemena) mogu zbog svog specifičnog senzorskog profila pronaći svoj put do potrošača.

7. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata koji su interpretirani u dijelu Rasprava, može se zaključiti sljedeće:

1. Sjeme uljane repice hibrida PR46W20 zadovoljio je osnovne parametre kvalitete sjemena prema Pravilniku o kontroli kakvoće soje, suncokreta i uljane repice u otkupu (2010).
2. Iskorištenje procesa proizvodnje ulja u laboratorijskim uvjetima bilo je veće kod ulja proizvedenog prešanjem uz prethodno kondicioniranje sjemena što je u skladu s literaturom. Najveće iskorištenje dobilo se proizvodnjom nerafiniranog ulja proizvedenog prešanjem uz prethodno kondicioniranje sjemena pri 80°C.
3. SPME-GC/MS analizom proizvedenih ulja detektirano je ukupno 70 hlapljivih spojeva arome od kojih je 66 identificirano. Unutar pojedinih grupa kemijskih spojeva identificirano je: spojevi s dušikom (13), aldehidi (10), alkoholi (8) i pirazini (8), ketoni (6) i spojevi sa sumporom (6), furani (5), izotiocijanati (4).
4. Najzastupljeniji hlapljivi spojevi hladno prešanog i nerafiniranog ulja proizvedenog pri 60 °C su izotiocijanati koji ulju daju okus po zelenom i blago gorak okus te spojevi sa sumporom.
5. Povišenjem temperature kondicioniranja na 80 °C dolazi do smanjenja udjela izotiocijanata i spojeva sa sumporom a povećava se udio aldehida koji su odgovorni za okus po travi, jabuci, masnoći, ulju orašastim plodovima i izgorenom šećeru. Također se povećava i udio spojeva s dušikom.
6. Kondicioniranjem sjemena na 100 °C javljaju se specifični hlapljivi spojevi – pirazini koji su nositelji arome po orašastim plodovima, kakau, čokoladi, maslacu, drvetu i po prženom. Repičino ulje može imati okus po orašastim plodovima a pojavu te arome pripisujemo upravo pirazinima.
7. Prema senzorskoj analizi koju je proveo panel, svi proizvedeni uzorci ulja su, unatoč različitom profilu hlapljivih komponenti, ocijenjeni visokom senzorskom ocjenom. Prema postignutom zbroju ponderiranih bodova svrstani su u kategoriju najviše kvalitete, pri čemu je uzorak hladno-prešanog ulja dobio najvišu senzorsku ocjenu.
8. Test preferencije proveden među grupom potrošača od 35 ljudi pokazao je da ne postoji statistički značajna razlika u preferencijama prema pojedinom ulju te da sva ulja mogu pronaći svoje mjesto na tržištu.

8. ZAHVALE

Posebno hvala našoj mentorici izv. prof. dr. sc. Dubravki Škevin što nam je omogućila izradu ovog rada i njegovo prijavljivanje za Rektorovu nagradu.

Veliko hvala i višoj asistentici dr.sc. Klari Kraljić na beskrajnom strpljenju, savjetima i iscrpnoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

9. LITERATURA

Abbadi, A., Leckband, G. (2011) Rapeseed breeding for oil content, quality, and sustainability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **113**, 1198-1206.

Agroportal (2012) PR46W20, <<http://www.agroportal.hr/>>. Pristupljeno 19. travnja 2014.

Anderson, D. (2005) A Primer on Oils Processing Technology. U: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 5. Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies, (Shahidi, F., ured), 6. izd., Wiley, Hoboken, str. 62-115.

Angerosa, F. (2002) Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**, 639-660.

BASF (2014) BASF-The Chemical Company, <www.basf.com>. Pristupljeno 07. travnja 2014.

Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2009) Food Chemistry, 4 izd., Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, Düsseldorf, str. 340-345.

Brühl, L., Matthaüs, B. (2008) Sensory assessment of virgin rapeseed oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.* **110**, 608-610.

Castelo-Branco, J.D.C.P. (2010) Myrosinase stability in broccoli (*Brassica oleracea* var. *Italica*): influence of temperature and water activity. Doktorski rad, Institute of Agronomy, Technical University of Lisbon, Lisbon.

Charron, C.S., Sams, C.E. (2004) Glucosinolate content and myrosinase activity in rapid-cycling *Brassica oleracea* grown in a controlled environment. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* **129**, 321-330.

DZS (2014) Državni zavod za statistiku, <www.dzs.hr>. Pristupljeno 17. ožujka, 2014.

EPA (2014) United States Environmental Protection Agency, <www.epa.gov>. Pristupljeno 07. travnja 2014.

FAOSTAT (2014) Food and Agriculture Organization of the United Nations, <<http://faostat.fao.org>>. Pristupljeno 06. travnja 2014.

García, C., Berdagué, J.J., Antequera, T., López-Bote, C., Córdoba, J.J., Ventanas, J. (1991) Volatile components of dry cured Iberian ham, *Food Chem.* **41**(1), 23-32.

GreenerPro (2009) GreenerPro - Green Energy Projects <<http://www.greenerpro.com/Raps.html>>. Pristupljeno 17. travnja 2014.

HR EN ISO 659:2010, Uljarice - Određivanje udjela ulja (Referentna metoda).

HR EN ISO 665:2004, Uljarice - Određivanje količine vode i hlapljivih tvari.

IBG Monforts & Reiners (1972) Prospekt preše „Komet“.

Kiritsakis, A.K. (1998) Flavor Components of Olive Oil-A Review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 673-681.

Kopjar, M., Šubarić, D., Piližota, V. (2012) Glukozinolati: biodostupnost i utjecaj na zdravlje ljudi. *Hrana u zdravlju i bolesti.* **1**, 22-35.

Kraljić, K., Škevin, D., Pospišil, M., Obranović, M., Neđeral, S., Bosolt, T. (2013) Quality of rapeseed oil produced by conditioning seeds at modest temperature. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **90**, 589-599.

Lawless, H.T., Heymann, H. (2010) Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices, 2.izd, Springer, New York, str. 303-305.

Leffingwell (2014) Leffingwell & Associates-Service and Software for the Perfume, Flavor, Food and Beverage Industries, <www.leffingwell.com>. Pristupljeno 07. travnja 2014.

Mandić, M.L., Perl, A. (2006) Osnove senzorske procjene hrane. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, str. 1-49.

Naczek, M., Amarowicz, R., Sullivan, A., Shahidi, F. (1998) Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: A review. *Food Chem.* **62**, 489-501.

O'Brien, R.D. (1998) *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Technomic Publishing Company, Lancaster.

Petersen, K.D., Kleeberg, K.K., Jahreis, G. (2012) Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **114**, 1193-1203.

Pospišil, M. (2010) *Proizvodnja uljane repice*. Pioneer sjeme d.o.o., Zagreb.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (2012) *Narodne novine* **41**, Zagreb.

Pravilnik o kontroli kakvoće soje, suncokreta i uljane repice u otkupu (2010) *Narodne novine* **2473**, Zagreb.

Primorac, Lj. (2005) *Senzorske analize, Metode, II. Dio*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, str. 44-49.

Przybylski R., Mag, T., Eskin, N. A. M., McDonald, B. E. (2005) *Canola oil*. U: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, (Shahidi, F., ured.), 6.izd., Vol. 2. *Edible Oil and Fat Products: Edible oils*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, str. 62-116.

Rac, M. (1964) *Ulja i masti*, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd.

Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D. (2001) *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*, Durieux, Zagreb.

RSC (2014) Royal Society of Chemistry, <<http://www.rsc.org>>. Pristupljeno 19.travnja 2014.

Schaich, K.M. (2005) *Lipid Oxidation: Theoretical Aspects*. U *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 1. *Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects*, (Shahidi, F., ured), 6. izd., Wiley, Hoboken, str. 285.

Siegmund, B., Murkovic, M. (2004) Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: volatile compounds). *Food Chem.* **84**, 367-374.

Siger, A., Nogala-Kalucka, M., Lampart-Szczapa, E. (2008) The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *J. Food Lipids* **15**, 137-149.

Sigma-Aldrich (2014) Sigma-Aldrich, <www.sigmaaldrich.com>.Pristupljeno 07. travnja 2014.

StatSoft (2013) STATISTICA (data analysis software system), verzija 12. <http://www.statsoft.com/>.

Swift, K.A.D. (2002) *Advances in Flavours and Fragrances: From the Sensation to the Synthesis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

TGSC (2014) The Good Scents Company Information System, <<http://www.thegoodscentscompany.com>>. Pristupljeno 07. travnja 2014.

Todorović, J., Lazić, B., Komljenović, I. (2003) *Ratarsko-povrtarski priručnik*, Grofomark, Laktaši.

Wakamatsu, D., Morimura, S., Sawa, T., Kida, K., Nakai, C., Maeda, H. (2005) Isolation, identification, and structure of a potent alkyl-peroxyl radical scavenger in crude canola oil. *Canolol. Biosci Biotechnol Biochem* **68**, 1568-1574.

10. SAŽETAK

Može li repičino ulje imati okus po orašastim plodovima?

Tanja Balać

Tatjana Stjepanović

Cilj ovog rada bio je utvrditi kako promjena parametara proizvodnje ulja (temperature kondicioniranja) utječe na hlapljive komponente i senzorska svojstva repičinoga ulja.

Ulja su u ovom radu proizvedena iz sjemena uljane repice sorte PR46W20 hladnim prešanjem te prešanjem uz prethodno kondicioniranje pri temperaturama od 60, 80 i 100 °C kroz 30 minuta. Dominantne hlapljive komponente hladno prešanog ulja su izotiocijanati i spojevi sa sumporom. Zbog povećane aktivnosti mirozinaze udio navedenih spojeva dodatno se povećava procesom kondicioniranja pri 60 °C. No povišenjem temperature kondicioniranja na 80 °C i 100 °C značajno je smanjen udjel izotiocijanata i spojeva sa sumporom, a povećan udjel nitrila i furana što se može pripisati inaktivaciji mirozinaze i povećanoj aktivnosti epitiospecifičnih enzima. Osim toga, kondicioniranjem na 100 °C dolazi do stvaranja pirazina, spojeva koji su odgovorni za specifičnu aromu ulja po orašastim plodovima i prženom.

Proizvedena ulja senzorski su ocijenili panel i grupa potrošača. Unatoč različitom profilu prisutnih hlapljivih komponenti, sva proizvedena ulja dobila su visoku senzorsku ocjenu i mogu se svrstati u najvišu kategoriju kvalitete. Povećanjem temperature kondicioniranja proizvedena su ulja intenzivnog okusa i mirisa po prženom i orašastim plodovima. Test preferencije proveden među grupom potrošača pokazao je kako ne postoji statistički značajna razlika u preferencijama ka pojedinom ulju. Također nije utvrđen utjecaj dosadašnjih navika potrošača u korištenju ulja i masti na izbor hladno prešanog ili nerafiniranog repičinog ulja u testu preferencije.

Na temelju provedenog istraživanja možemo zaključiti kako repičina ulja koja sadrže povećani udio bioaktivnih komponenti (proizvedena uz prethodno kondicioniranje sjemena) mogu zbog svog specifičnog senzorskog profila pronaći svoje mjesto na tržištu.

Ključne riječi: Repičino ulje, kondicioniranje, hlapljive komponente, senzorska analiza

11. SUMMARY

Can rapeseed oil have nutty flavor?

Tanja Balać

Tatjana Stjepanović

The aim of this study was to determine influence of conditioning temperature on volatile components and sensory quality of rapeseed oil.

Oil was produced from rapeseed cultivar PR46W20 by cold pressing and by pressing seeds conditioned at 60, 80 and 100 °C for 30 min. Conditioning significantly affected profile of volatile components. The dominant volatile components of cold pressed rapeseed oil were isothiocyanates and sulfur components. Conditioning at 60 °C furthermore increased their content due to increased myrosinase activity. Increasing conditioning temperatures at 80 and 100 °C significantly decreased levels of isothiocyanates and sulfur components and at the same time increasing amount of nitrile and furan components. This change in volatile components can be attributed to myrosinase inactivation and increased activity of epithyo specific enzymes. In addition, conditioning at 100 °C leads to the formation of pyrazines, components responsible for nutty and roasted flavor of the oil.

Produced oils were sensory evaluated by panel and by group of the consumers. Despite significant difference in volatile components profile, all produced oils were given high scores on sensory evaluation by panel, and can be described as oils of an excellent quality. Intensity of roasted and nutty flavor of the produced oils increased by using higher temperatures of conditioning process. Test of preference conducted among the group of consumers showed no significant difference in the preferences towards particular oil. Also, the choice between cold pressed and nonrefined oils did not correlate with consumer's habits of using certain oils and fats.

Based on the results of this study we can conclude that rapeseed oils richer in bioactive compounds (produced by pressing after conditioning the seeds) can find their place in the market due to their specific sensory profile.

Keywords: rapeseed oil, conditioning, volatile components, sensory analysis

12. ŽIVOTOPISI

Tanja Balać

Rođena sam 01. srpnja 1989. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađala sam u Zagrebu.

Godine 2004. upisujem opću gimnaziju Gornjogradska gimnazija u Zagrebu.

Godine 2008. upisujem Prehrambeno-biotehnološki fakultet u Zagrebu, smjer Prehrambena tehnologija. Nakon završenog preddiplomskog studija s položenih 183 ECTS bodova stječem zvanje sveučilišna prvostupnica inženjerka prehrambene tehnologije.

Godine 2012. upisujem diplomski studij Prehrambeno inženjerstvo na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu. Trenutno sam studentica druge godine navedenog diplomskog studija s položenih 79 ECTS bodova.

Tatjana Stjepanović

Rođena sam 18. kolovoza 1990. godine u Koprivnici. Osnovnu školu pohađala sam u Koprivnici.

Godine 2005. upisujem opću gimnaziju Fran Galović u Koprivnici.

Nakon završene gimnazije 2009. godine upisujem preddiplomski studij na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu, smjer Prehrambena tehnologija. Nakon završenog preddiplomskog studija s položenih 183 ECTS bodova stječem zvanje sveučilišna prvostupnica inženjerka prehrambene tehnologije.

Godine 2012. upisujem diplomski studij Prehrambeno-inženjerstvo na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu. Trenutno sam studentica druge godine diplomskog studija s položenih 79 ECTS bodova.

13. PRILOZI

Prilog 1. Opis senzorskih karakteristika na temelju kojih se ocjenjuje hladno prešano repičino ulje.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Opis senzorskih karakteristika hladno prešanoga repičinoga ulja

Parametar kvalitete	Zahtjev za senzorsku kvalitetu	Ocjena
Boja	Žuta svojstvena za proizvod	5,0
	Svojstvena, neznatno odstupanje u intenzitetu (svjetlija ili tamnija)	4,0
	Znatne promjene, svjetlija ili tamnija	3,0
	Zelenkasta boja, izrazito svijetlo žuta	2,0
	Potpuno promijenjena	1,0
Bistroća	Neznatno zamućenje, bez taloga na dnu	5,0
	Jedva uočljivo zamućenje, bez taloga na dnu	4,0
	Zamućenje uočljivo, s neznatnim količinama izdvojene vode i taloga	3,0
	Jasno izraženo zamućenje	2,0
	Izdvojen talog i/ili voda na dnu	1,0
Miris	Ugodan, svjež, svojstven za upotrijebljenu sirovinu	5,0
	Neznatno/nedovoljno izražen na upotrijebljenu sirovinu, blagi miris prženih orašastih plodova	4,0
	Jače izražen miris na ljusku, miris prženih orašastih plodova, tragovi stranog mirisa	3,0
	Neznatno izražen užegnut miris, jako izražen miris prženih orašastih plodova, slabije neugodan i prodoran	2,0
	Užegnut, miris po pljesni, vlazi, ostali izraženi strani mirisi	1,0
Okus	Ugodan, čist okus s blago izraženom gorčinom svojstvenom za proizvod	5,0
	Neznatno odstupanje, slabije izražen okus proizvoda, blagi okus po prženju, izraženija gorčina proizvoda	4,0
	Prepržen, izražena trpkost	3,0
	Neznatno užegnut, gorak, tragovi stranog okusa	2,0
	Užegnut, izrazito gorak, nesvojstven, strani okus	1,0

Prilog 2. Opis senzorskih karakteristika na temelju kojih se ocjenjuje nerafinirano repičino ulje proizvedeno prešanjem uz prethodno zagrijavanje sjemena.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Opis senzorskih karakteristika nerafiniranoga repičinoga ulja proizvedenoga prešanjem uz prethodno zagrijavanje sirovine

Parametar kvalitete	Zahtjev za senzorsku kvalitetu	Ocjena
Boja	Jantarno žuta svojstvena za proizvod	5,0
	Svojstvena, neznatno odstupanje u intenzitetu (svjetlija ili tamnija)	4,0
	Znatne promjene, svjetlija ili tamnija	3,0
	Zelenkasta boja, svijetlo žuta	2,0
	Potpuno promijenjena	1,0
Bistroća	Neznatno zamućenje, bez taloga na dnu	5,0
	Jedva uočljivo zamućenje, bez taloga na dnu	4,0
	Zamućenje uočljivo, s neznatnim količinama izdvojene vode i taloga	3,0
	Jasno izraženo zamućenje	2,0
	Izdvojen talog i/ili voda na dnu	1,0
Miris	Ugodan, svojstven za upotrijebljenu sirovinu uz izraženi miris prženih orašastih plodova, uravnotežen	5,0
	Nedovoljno/previše izražen na upotrijebljenu sirovinu	4,0
	Nedovoljno/previše izražen miris po prženom, neuravnotežen	4,0
	Jače izražen miris na ljusku, prepržen miris, tragovi stranog mirisa	3,0
	Miris po zagorenom, neznatno izražen užegnut miris, slabije neugodan i prodoran	2,0
Užegnut, miris po pljesni, vlazi, ostali strani mirisi	1,0	
Okus	Ugodan, čist okus s blago izraženom gorčinom, okus prženih orašastih plodova, uravnotežen, zaokružen, svojstven	5,0
	Neznatno odstupanje, slabije izražen okus proizvoda, izraženiji okus po prženju, izraženija gorčina, neuravnotežen okus	4,0
	Izražen okus po prženju, izražena trpkost, potpuno neuravnotežen	3,0
	Prepržen, zagoren okus, neznatno užegnut, gorak, tragovi stranog okusa	2,0
	Užegnut, izrazito gorak, strani okus	1,0

Prilog 3. Ocjenjivački listić za ocjenjivanje senzorskih svojstava hladno prešanog i nerafinirano repičinoga ulja.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Ocjenjivački listić

Datum:

Ocjenjivač:

Hladno prešano repičino ulje

Uzorak	Parametar kvalitete			
	Boja	Bistroća	Miris	Okus
095				

Napomene i zapažanja

Nerafinirano repičino ulje

Uzorak	Parametar kvalitete			
	Boja	Bistroća	Miris	Okus
421				
287				
685				

Napomene i zapažanja

Prilog 4. Listić za rangiranje ulja prema preferencijama potrošača.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Test preferencije

Datum:

Ocjenjivač:



--	--	--	--

Napomene i zapažanja:

Prilog 5. Upitnik o navikama korištenja ulja i masti u svakodnevnoj prehrani potrošača.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

UPITNIK O NAVIKAMA KORIŠTENJA ULJA I MASTI U SVAKODNEVNOJ PREHRANI

Datum:

Ocjenjivač:

Molim Vas da označite koliko često u kućanstvu/pripremi hrane koristite pojedino ulje

1. Rafinirano jestivo ulje (suncokretovo, sojino, biljno ulje, omegol)

- a. Nikad
- b. Jednom mjesečno
- c. Jednom tjedno
- d. 2-3 puta tjedno
- e. 4-6 puta tjedno
- f. Svakodnevno

2. Djevičansko maslinovo ulje

- a. Nikad
- b. Jednom mjesečno
- c. Jednom tjedno
- d. 2-3 puta tjedno
- e. 4-6 puta tjedno
- f. Svakodnevno

3. Ostala hladno prešana ulja (laneno, konopljino, repičino)

- a. Nikad
- b. Jednom mjesečno
- c. Jednom tjedno
- d. 2-3 puta tjedno
- e. 4-6 puta tjedno
- f. Svakodnevno

4. Nerafinirano ulje (ulje proizvedeno uz prethodno prženje sjemena kao što su bučino ulje, tamno sezamovo ulje)

- a. Nikad
- b. Jednom mjesečno
- c. Jednom tjedno
- d. 2-3 puta tjedno
- e. 4-6 puta tjedno
- f. Svakodnevno

Da li ste prije ovog ranking testa kušali hladno prešano ili nerafinirano repičino ulje

DA

NE

Ako je odgovor na prijašnje pitanje DA, gdje?

Molim Vas da od dolje navedenih ulja rangirate ona koja koristite u prehrani prema osobnim preferencijama (ne nužno prema tome koje najčešće koristite, već prema okusu). Brojem 1 označite ulje koje Vam je najbolje.

Djevičansko maslinovo ulje	_____
Nerafinirano bučino ulje	_____
Laneno ulje	_____
Konopljino ulje	_____
Hladno prešano repičino ulje	_____
Raфинirano jestivo ulje	_____
Tamno sezamovo ulje	_____

Prilog 6a. Literaturni podaci o okusima i mirisima nekih hlapljivih spojeva detektiranih u proizvedenim repičinim uljima

Spoj	Okus/miris po
<i>Izotiocijanati</i>	
2-izotiocijanatbutan	Zelenom ¹
1-izotiocijanatbutan	zelenom, sumporu, opor okus ¹
4-izotiocijanatbut-1-en	aromatičan i opor okus ¹
<i>Spojevi sa sumporom</i>	
Karbonil-sulfid	sulfidima ²
Etantiol	luku ³
Ugljikov disulfid	kloroformu te ugodan i sladak okus ²
Dimetilsulfon	sumporu, zagorenom ¹
<i>Alkoholi</i>	
2-metilbutan-1-ol	luku ³
Pentan-1-ol	ulju, voćan, svjež ⁴
Heksan-1-ol	voćan, aromatičan, nježan ⁵
Heptan-1-ol	kemikalijama, zelenom ⁶
Hept-3-en-1-ol	banani, maslacu, kavi, zelenom, pepermintu ³
<i>Aldehidi</i>	
3-metilbutanal	kakau, orašastim plodovima te voćan okus ⁷
Heksanal	travi, jabuci, zelenom, loju, masnoći, upaljenom plodu ⁶
Heptanal	upaljenom plodu, masnoći, agrumima ⁶
Hept-2-enal	masnoći, sapunu, bademima, ulju ⁶
Nonanal	agrumima, zelenom, masnoći, ulju, sapunu, loju, voću ⁶
Oktanal	masnoći, sapunu, zelenom, ulju te svjež okus ⁶
Benzaldehid	bademu, izgorenom šećeru ⁶
Okt-2-enal	zelenom, orašastim plodovima, masnoći, ulju ⁶

¹TGSC, 2014; ²EPA, 2014; ³Sigma-Aldrich, 2014; ⁴Swift, 2002; ⁵Kiritsakis, 1998; ⁶Petersen i suradnici, 2012; ⁷BASF, 2014

Prilog 6b. Literaturni podaci o okusima i mirisima nekih hlapljivih spojeva detektiranih u proizvedenim repičinim uljima (nastavak)

Spoj	Okus/miris po
<i>Ketoni</i>	
4-metilheksan-2-on	sapunu, voću, plijesni te gorak okus ⁶
Heptan-2-on	kakau, drvetu, siru te voćan okus ⁴
6-metilhept-5-en-2-on	voću ⁷
Okt-3-en-2-on	ribi, masnoći ⁶
<i>Pirazini</i>	
2,5-dimetilpirazin	kakau, prženim orašastim plodovima i krumpirićima, drvetu ⁸
2,6-dimetilpirazin	čokoladi, prženim oraščićima, prženim krumpirićima ⁹
2-etil-3-metilpirazin	krumpiru, žitaricama, zemlji, prženom ⁹
2-etil-5-metilpirazin	zelenom, orašastim plodovima, voću ⁸
3-etil-2,5-dimetilpirazin	kakau, čokoladi, zagorenim bademima ⁹
2-etilpirazin	maslacu od kikirikija, orašastim plodovima, drvetu, maslacu ⁸
<i>Ostali spojevi</i>	
Limonen	citrusima ⁹
2-metoksi-4-vinilfenol	klinčićima, jabukama, kikirikiju, vinu ³

³Sigma-Aldrich, 2014; ⁴Swift, 2002; ⁶Petersen i suradnici, 2012; ⁷BASF, 2014; ⁸Siegmund i Murkovic, 2004; ⁹Leffingwell, 2014