

UTJECAJ UVJETA PRERADE SUNCOKRETOVOG SJEMENA NA ISKORIŠTENJE I KAKVOĆU NERAFINIRANOG ULJA

EFFECT OF SUNFLOWER SEED PROCESSING ON THE YIELD AND QUALITY OF UNREFINED OIL

R. Stanić, D. Štrucelj, Ž. Mokrovčak, Z. Laslavić

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj uvjeta industrijske i laboratorijske prerade suncokretovog sjemena na iskorištenje i kakvoću nerafiniranog ulja suncokreta. Ispitivanje je provedeno na industrijskim uzorcima hladno prešanog suncokretovog ulja s tokoferolom i bez dodatka tokoferola, toplo prešanom ili sirovom suncokretovom ulju iz redovite proizvodnje i rafiniranom suncokretovom ulju iz industrijske proizvodnje i trgovačke mreže. Pripremljeni su i uzorci nerafiniranog suncokretovog ulja proizvedenog laboratorijskom ekstrakcijom i hladnim prešanjem iz neoljuštenog i oljuštenog sjemena.

Analizirani su sljedeći pokazatelji kakvoće: voda, slobodne masne kiseline, peroksidni broj, anisidinski broj, oksidacijska vrijednost, neosapunjive tvari, tokoferoli, fosfolipidi i voskovi, ukupna obojenost i sastav masnih kiselina.

Uvjeti kondicioniranja i tehnološkog postupka prerade utjecali su na pet puta veće iskorištenje toplo prešanog suncokretovog ulja, u odnosu na hladno prešano. Za razliku od iskorištenja, hladno prešano suncokretovo ulje imalo je bolju početnu kakvoću od toplo prešanog i ekstrahiranog ulja: niži udio slobodnih masnih kiselina, peroksidnog i anisidinskog broja, voskova i fosfolipida, a viši udio tokoferola.

Prirodno prisutan tokoferol je dovoljan da osigura visoku biološku vrijednost hladno prešanog ulja suncokreta, tim više što postoji povoljan odnos prema linolnoj kiselini.

Ključne riječi: hladno prešanje, kakvoća ulja, suncokretovo ulje

ABSTRACT

The objective of this work was to establish the effect of the industrial and the laboratory sunflower seed processing on the utilization and quality of the unrefined sunflower oil. The study was carried out on industrial samples of the cold pressed sunflower oil, both with and without added tocopherol, the warm pressed or crude sunflower oil, taken from the common industrial processing, as well as on the refined sunflower oil both from the industrial processing and the trade network. The samples of unrefined sunflower oil were also prepared by laboratory extraction and cold pressing of the hulled and unhulled sunflower seed kernels.

The following quality factors were determined: moisture and free fatty acid content, peroxide value, anisidine value, oxidative value, unsaponifiable matter, tocopherols, phospholipids and waxes, oil colour and fatty acid composition.

It was found out that both conditioning and processing affected the yield of the pressed oil, so that utilization was five times higher with the warm pressed oil than that of the cold pressed one. But the results show that cold pressed sunflower oil has better starting quality than the hot pressed and extracted oil: lower free fatty acid content, peroxide and anisidine value, waxes and ospholipids, and higher tocopherols. Tocopherol which is naturally present provides high biological value of the cold pressed sunflower oil, and the ratio with linoleic acid is favourable.

Key words: cold pressing, oil quality, sunflower oil

UVOD

Jestivo suncokretovo ulje je traženo i cijenjeno zbog ugodnog okusa i mirisa i visoke biološke vrijednosti uvjetovane velikim udjelom tokoferola i esencijalnih masnih kiselina, osobito linolne kiseline. Najveći dio tokoferola u suncokretovom ulju (90-95%) nalazi se u α -formi, pa se zbog toga suncokretovo ulje i ubraja u najkvalitetnija ulja (*Oštrić-Matijašević i Turkulov 1980.*).

Posljednjih godina, pojavom novih trendova u suvremenoj prehrani, pojavilo se na tržištu i hladno prešano ulje suncokreta namijenjeno, prije svega, za salate, hladna predjela i dijetetske proizvode.

Prema *Wurzigeru (1961.)* i *Kaufmannu (1945.)*, prirodnim, hladno prešanim uljem može se zvati samo ono ulje dobiveno iz zdravog, zrelog i na zraku osušenog sjemena suncokreta (*Helianthus annuus*), kod temperatura ne viših onima kojima je sjeme bilo izloženo za vrijeme zrenja. Time se isključuje kondicioniranje sjemena i obvezuje prešanje pri niskim temperaturama, što ima za posljedicu

mного manje iskorištenje na ulju (*Mokrovčak i dr.* 1985.). Ovo se ulje više ne rafinira i upotrebljava se kao maslinovo ulje ili ulje bundevinih koštica. Ispitivanje ranije spomenutih autora (*Wurziger i Günther* 1961.) na nizu nerafiniranih ulja suncokreta iz trgovačke mreže u usporedbi s rafiniranim uljem pokazalo je da hladno prešana ulja imaju povećan peroksidni broj, dok su rafinirana ulja uglavnom imala više tokoferola i linolenske kiseline. Isti autori zaključuju da se kao prirodna i hladno prešana ulja suncokreta mogu smatrati ona kod kojih udio linolne kiseline i tokoferola nije značajnije promijenjen u odnosu na sjeme, te ako ne pokazuju nikakve ili neznatne oksidativne promjene, pa peroksidni broj ne smije biti veći od 3.5 mmol O₂/kg, a udio linolenske kiseline ne veći od 0.4%.

Iako vlada zanimanje za proizvodnju hladno prešanog suncokretovog ulja, mnogi pokazatelji - od režima proizvodnje do održivosti nisu do kraja definirani, kao ni zakonska regulativa o kakvoći hladno prešanog suncokretovog ulja. Treba naglasiti da ima i relativno malo radova koji obrađuju tehnološki proces proizvodnje i kakvoću hladno prešanog suncokretovog ulja, za razliku od rafiniranog, što je bilo predmetom mnogih istraživanja. Pokusi nekih ruskih autora koji su obavili prešanje suncokreta kod raznih temperatura sirovine (75-104°C) pokazali su da sniženje temperature pripremljenog materijala na 75-80°C prije predprešanja daje ulje bolje kakvoće s manjim udjelom fosfolipida i slobodnih masnih kiselina, a ulje ima i bolju održivost od ulja prešanog pod još oštrijim temperaturnim režimom (*Artjunjan i dr.* 1969. i 1971.).

Ako se obavlja hladno prešanje bez kondicioniranja oljuštenog sjemena, održivost ulja je izrazito slabija od ulja dobivenog toplim prešanjem (*Rade i dr.* 1986.) što se dovodi u vezu sa smanjenim udjelom spojeva s fosforom, odnosno fosfolipida (*Rade* 1990.).

Nešto više radova uspoređuje proces prešanja i ekstrakcije, često uz kontradiktorne podatke. Ranije se dosta navodilo da u usporedbi s ekstrahiranim uljima, ulja dobivena prešanjem gube manje na svojoj prirodnoj vrijednosti, manje su onečišćena nepoželjnim sastojcima, pa se prema potrebi mogu rafinirati pod blažim uvjetima (*Rac* 1964.).

Sustavna ispitivanja (*Štrucelj i dr.* 1982.) provedena na uljima iz suncokreta, pamuka, arašida, kukuruzne klice i bundevinih koštica, dobivenih ekstrakcijom i prešanjem, pokazala su da ekstrahirana ulja nisu lošije kakvoće od prešanih, već bi se na osnovi nekih pokazatelja moglo reći da su ekstrahirana ulja čak nešto bolja od prešanih. Gotovo sva ekstrahirana ulja imala su niži peroksidni broj, manje slobodnih masnih kiselina, pigmenta i dušika, a više tokoferola i fosfolipida. Neki autori navode da prešano suncokretovo ulje ima 689 mg/kg, a ekstrahirano 729 mg/kg tokoferola (*Oštrić-Matijašević i Turkulov* 1980.), dok drugi podaci govore

o razlikama od 10-15% (Purdy 1986.).

Osobito mnogo podataka ima o utjecaju tehnološkog procesa na fosfolipide, odnosno spojeve s fosforom. Rade i dr. (1986.) navode da je udio fosfora u hladno prešanom suncokretovom ulju 4.8-11.9 mg/kg, dok je u toplo prešanom 19.1-93.1 mg/kg. Udio fosfora, prema nekim navodima, u ekstrahiranom suncokretovom ulju iznosi 250-400 mg P/kg, a u prešanom 25-65 mg P/kg (Amos 1977.).

Udio neosapunjivih tvari značajno ovisi o udjelu ljuske u materijalu, jer se najveći dio tih tvari nalazi upravo u ljusci od čega su za suncokret specifični voskovi. Tako prešana ulja u prosjeku imaju 0.6%, ekstrahirana 0.77% neosapunjivih tvar i (Đurđev i dr. 1987.), odnosno 0.032-0.069% i 0.035-0.088% voskova (Oštrić-Matijašević 1973. i 1970.).

Zbog svega navedenog, u okviru sustavnih istraživanja na području valorizacije tehnološkog postupka proizvodnje i kakvoće nerafiniranog ulja, u ovom radu ispitan je utjecaj uvjeta industrijske i laboratorijske prerade suncokretovog sjemena na iskorištenje i početnu kakvoću suncokretovog ulja dobivenog hladnim i toplim prešanjem, te ekstrakcijom, u usporedbi s rafiniranim uljem suncokreta.

MATERIJAL I METODE RADA

Uzorci sjemena i ulja

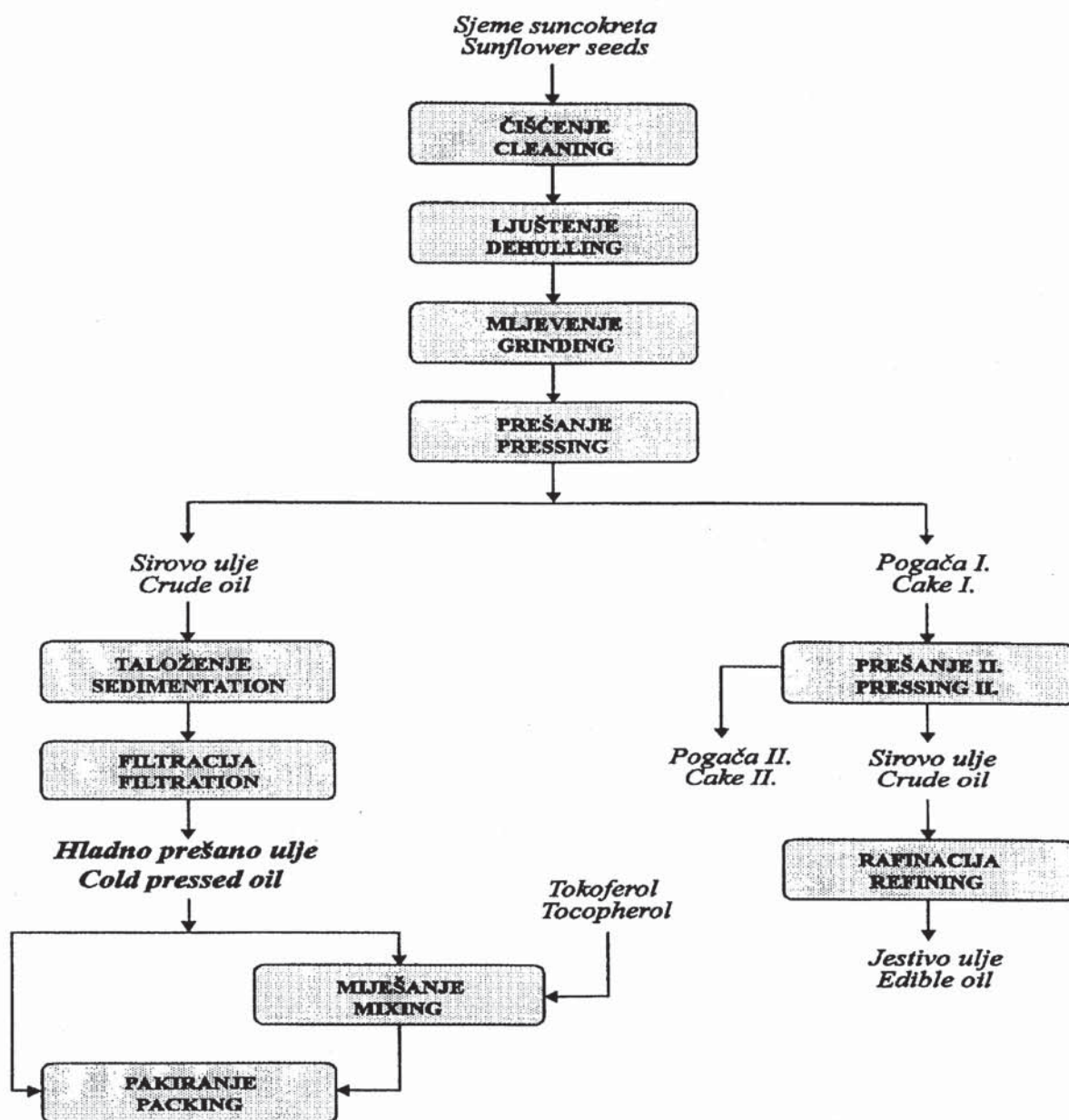
Za provedbu pokusa u ovom radu upotrijebljeno je sjeme suncokreta s područja IPK Osijek.

Suncokret s 43.5% ulja, osušen na zraku (5.5% vode), upotrijebljen je, nakon šest mjeseci uskladištenja, za industrijsku i laboratorijsku proizvodnju nerafiniranog suncokretovog ulja.

U industrijskim uvjetima (slika 1) hladno prešano suncokretovo ulje proizvedeno je pri tlaku od 10 MPa i temperaturi do 40°C, bez kondicioniranja sjemena (Stanić i Štrucelj 1995.). Ulje je nakon odležavanja filtrirano te poslije dodavanja tokoferola pakirano u limenke od pola litre. Pogača nakon prvog prešanja (u kojoj ima još oko 40% ulja) je kondicionirana pri temperaturi od 115-125°C uz dodavanje vode i ponovno prešana u redovitoj proizvodnji. Izdvojeno je sirovo ulje toplog prešanja rafinirano, a pogača II, u kojoj je ostalo oko 10% ulja, samljevena za stočnu hranu.

Osim uzoraka ulja iz industrijske proizvodnje, ispitivani su i laboratorijski uzorci dobiveni hladnim prešanjem na laboratorijskoj preši "Komet", CA/59 i ekstrakcijom u Soxhlet aparaturi. Kako bi iznošenje rezultata ispitivanja kakvoće

Slika 1 Blok shema prerade suncokretovog sjemena u pogonu za proizvodnju hladno prešanog suncokretovog ulja
Figure 1 Scheme of sunflower seeds processing in oil plant for production of cold pressed sunflower oil



suncokretovog ulja dobivenog raznim postupcima bilo jednostavnije, na tablici 1 navedene su oznake svih ispitivanih uzoraka ulja.

Tablica 1
Table 1

Oznake ispitivanih uzoraka suncokretovog ulja
Symbols of the studied samples of sunflower oil

		Suncokretovo ulje Sunflower oil	Oznaka Symbol	
Vrsta Var.	Postupak dobivanja Manufacture procedure			
Indus- trij- sko	Indu- strial	Hladno prešanje, bez dodatka tokoferola (H) Cold pressing, without added tocopherol	H	
		Hladno prešanje, uz dodatak tokoferola Cold pressing, with added tocopherol	HP	
		Toplo prešanje Warm pressing	TP	
		Rafiniranje Refining	iz pogona from oil plant	RI
			iz trgovačke mreže from trade network	R
		Labo- rator- ijsko	Laborat- ory	Hladno prešanj ("Komet" CA/59) Cold pressing
neoljušteno sjeme, dodatak 2% vode, samljeveno unhulled seeds, 2% water added, ground	LB			
neoljušteno sjeme, dodatak 4% vode, samljeveno unhulled seeds, 4% water added, ground	LC			
oljušteno sjeme, dodatak 4% vode, samljeveno hulled seeds, 4% water added, ground	LO			
oljušteno sjeme, samljeveno hulled seeds, ground	LD			
Ekstrakcija (Soxhlet) Extraction	neoljušteno sjeme unhulled seeds			
	oljušteno sjeme hulled seeds			LEo

Iskorištenje prešanja

Za svaki postupak prešanja izračunato je teorijsko i stvarno iskorištenje. Teorijsko iskorištenje prešanja izračunato je iz podataka o udjelu vode i ulja u početnom sjemenu i pogačama iz čega je postavljena bilansa ulja i bilansa suhe tvari bez ulja. Radi lakšeg računanja uzeta je osnova od 100 g, odnosno 100 kg sjemena, prema principima koje je razradio *Rac* (1964.).

Stvarno iskorištenje dobiveno je na osnovi stvarno dobivenog ulja i ukupnog ulja u materijalu za prešanje. Masa ulja i pogače, kod laboratorijskog prešanja, dobivena je vaganjem ulja i pogače. U industrijskim uzorcima toplo prešanog ulja, masa ulja i pogače dobivena je na osnovi dnevne proizvodnje.

Analiza ulja

Udio vode u ulju određen je sušenjem pri 105°C do konstantne mase standardnom metodom (*ISO 662*. 1980.).

Slobodne masne kiseline (SMK) određene su standardnom titrimetrijskom metodom s NaOH ($c = 0.1 \text{ mol/L}$). Udio SMK izražen je postotak oleinske kiseline (*ISO 660*. 1983.).

Peroksidni broj određen je standardnom metodom po Wheeleru i izražen u mmol O₂/kg (*ISO 3960*. 1977.).

Anisidinski broj određen je na osnovi reakcije p-anisidina i aldehidnih spojeva u octenoj kiselini, i mjerenju apsorbancije na 350 nm (*IUPAC* 1986.).

Oksidacijska vrijednost (OV) izračunata je iz vrijednosti peroksidnog (PB) i anisidinskog broja (AB) prema izrazu (1):

$$OV = 2 \times PB + AB \quad (1)$$

Neosapunjive tvari određene su standardnom metodom, što se osniva na saponifikaciji ulja i ekstrakciji neosapunjivih tvari heksanom (*ISO 3596-2*. 1988.).

Voskovi su određeni brzom turbidimetrijskom metodom po Morrisonu (1982.), koju je Moulton (1988.) modificirao, a temelji se na mjerenju zamućenja ulja u acetonu na Hach turbidimetru 18600.

Ukupni tokoferoli određeni su metodom po Emmerie-Engelu (*Paquot i dr.* 1986.) i izraženi u mg α -tokoferola/kg ulja.

Iz udjela fosfora, određenog modificiranom metodom po Bartlettu (*Kates* 1986.), izračunat je udio fosfolipida množenjem s faktorom 30 (*AOCS-Method* 1977.).

Sastav masnih kiselina određen je tehnikom plinske kromatografije uz prethodnu

saponifikaciju i esterifikaciju masnih kiselina pomoću BF_3 (ISO 5508. 1978.).

Boja ulja određena je spektrofotometrijski (Schormüller 1969.), a izračunata je kao indeks boje kroz cijeli spektar od 400 - 700 nm i fotometrijska boja kod koje se uzimaju samo četiri valne duljine.

REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

Na tablicama 2-4 dani su uvjeti i rezultati iskorištenja industrijskog i laboratorijskog hladnog prešanja suncokretovog sjemena u usporedbi s toplim prešanjem.

Kondicioniranje suncokretovog sjemena, odnosno udio vode prije prešanja, te temperatura i tlak unutar preše, najvažniji su čimbenici uspješnog prešanja. Naime, pokazalo se da je iskorištenje ulja industrijskog hladnog prešanja sjemena pet puta manje nego kod toplog prešanja.

Hladnim prešanjem (tablica 2) stvarno iskorištenje ulja bilo je 17.2% (teorijsko 18.6%), a toplim (tablica 3) 86.6% (teorijsko 89.4%). Ovi su rezultati očekivani, jer prije hladnog prešanja nije obavljeno kondicioniranje sjemena i uvjeti hladnog prešanja bili su mnogo blaži od toplog prešanja.

Prešanje neoljuštenog i navlaženog sjemena (tablica 4), u odnosu na oljušteno, samljeveno i navlaženo sjeme suncokreta, odvijalo se diskontinuirano, s neustaljenom temperaturom, ali zbog većeg otpora unutar preše, iskorištenje je bilo veće (73.9%). Uzorci koji nisu vlaženi, osim nestabilne temperature prešanja, dali su i slabije iskorištenje ulja.

Za razliku od iskorištenja, hladno prešano ulje suncokreta imalo je bolju kakvoću od toplo prešanog i ekstrahiranog ulja.

Na tablici 5 dani su pokazatelji početne kakvoće ulja, kao što su udio vode i slobodnih masnih kiselina, peroksidni i anisidinski broj, te oksidacijska vrijednost.

Značajniji udio slobodnih masnih kiselina u odnosu na hladno i toplo prešano ulje, imalo je ekstrahirano ulje (1.15% i 3.21%). Blago toplinsko tretiranje tijekom prešanja uvjetovalo je, u odnosu na ostala nerafinirana ulja, najniži udio slobodnih masnih kiselina u industrijskim uzorcima hladno prešanog ulja (0.87-0.92%), dok je u rafiniranim uljima, zbog provedene neutralizacije, udio SMK bio svega 0.06-0.09%.

Najveći početni peroksidni broj imala su laboratorijski ekstrahirana ulja, dobivena iz neoljuštenog (7.81 mmol O_2/kg) i oljuštenog sjemena (5.23 mmol O_2/kg), dok je peroksidni broj hladno prešanih ulja bio 1.36-1.44 mmol O_2/kg , što je u skladu s navodima u literaturi (Wurziger 1961.). Kondicioniranje i toplo prešanje uvjetovalo je povećanje peroksidnog broja toplo prešanog ulja na 4.07 mmol O_2/kg .

Tablica 2 Podaci za industrijsko hladno prešanje suncokretovog sjemena
Table 2 Data on industrial cold pressing of sunflower seed

Ulazni materijal Entering raw material			Pogača Cake			Ulje Oil		Iskorištenje (% isprešanog ulja od ukupnog) Yield (% pressed oil from the total)	
Voda Water %	Ulje Oil %	T _{1a)} oC	Masa Mass kg/h	Voda Water %	Ulje Oil %	Masa Mass kg/h	T _{2b)} oC	Teorijsko Theoretical	Stvarno Real
5.1	48.37	21-22	972	5.4	43.71	76	34-35	17.4	15.0
5.3	47.29	21-23	963	6.0	42.51	74	35-37	17.2	15.1
6.1	45.82	20-22	984	6.4	40.67	86	33-35	19.4	17.5
5.9	45.40	23-24	980	6.0	40.31	92	36-37	19.5	18.9
5.7	47.38	23-24	980	6.1	41.64	102	35-36	21.1	19.9
5.2	44.90	20-21	992	6.0	40.10	80	35-36	17.3	16.6
Prosjek Average									
								18.6	17.2

a) ulazna temperatura
inlet temperature

n) izlazna temperatura
outlet temperature

Tablica 3 Podaci za industrijsko toplo prešanje suncokretovog sjemena
Table 3 Data on industrial warm pressing of sunflower seed

Ulazni materijal Entering raw material				Pogača Cake				Ulje Oil		Iskorištenje (8% isprešanog ulja od ukupnog) Yield (% pressed oil from the total)	
Prije kondicioniranja Before conditioning		Nakon kondicioniranja After conditioning		Masa Mass kg/h	Voda Water %	Ulje Oil %	Masa Mass kg/h	T2b) OC	Teorijsko Theoretical	Stvarno Real	
Voda Water %	Ulje Oil %	Ljuska Hull %	Voda Water %								T1a) oC
5.0	48.80	9,8	0,66	2180	0,73	10,19	1650	89-90	89,2	15,0	
5.2	47.22	9,9	0,81	2250	0,98	8,24	1670	89-90	90,8	15,1	
6.1	45.20	10,9	0,91	2200	1,30	8,73	1450	88-89	89,5	17,5	
5.8	46.35	10,1	0,93	2270	1,15	10,31	1560	88-90	88,0	19,9	
Prosjek Average											

a) ulazna temperatura
inlet temperature

b) izlazna temperatura
outlet temperature

Tablica 4 Podaci za laboratorijsko prešanje neoljuštenog i oljuštenog suncokretovog sjemena
Table 4 Data on laboratory cold pressing of unhulled and hulled sunflower seed

Ulazni materijal Entering raw material			Pogača Cake			Ulje Oil			Iskorištenje (% isprešanog ulja od ukupnog) Yield (% pressed oil from the total)	
Voda Water %	Ulje Oil %	T _{1a)} °C	Masa Mass kg	Voda Water %	Ulje Oil %	Oznaka Symbol	Masa Mass kg	T _{2b)} °C	Teorijsko Theoretical	Stvarno Real
9,6	40,60	20	0,360	11,52	16,44	LA	0,140	37	73,0	69,0
7,6	41,50	20	0,345	10,17	17,90	LB	0,135	39	69,5	67,5
9,6	40,60	20	0,350	11,19	15,97	LC	0,150	36	73,0	73,9
5,6	47,74	20	0,355	8,82	27,35	LD	0,145	37	58,1	60,7
9,6	48,85	20	0,345	11,58	22,13	LO	0,155	32	67,6	67,6

a) ulazna temperatura
inlet temperature

b) izlazna temperatura
outlet temperature

Tablica 5 Pokazatelji kakvoće suncokretovih ulja proizvedenih različitim tehnološkim postupcima u industrijskim i laboratorijskim uvjetima.^{a)}

Table 5 The quality indicators of sunflower oils produced by different technological procedures under industrial and laboratory conditions.^{a)}

Ulje Oil	Oznaka Symbol	Voda Water %	SMK ^{b)} FFA	PB ^{c)} PV mmol O ₂ /kg	AB ^{d)} AV (A ₃₅₀)	OV ^{e)}
Hladno prešano Cold pressed	H	0,01	0,92	1,36	0,35	3,07
	HP	0,02	0,87	1,44	0,35	3,23
Toplo prešano Warm pressed	TP	0,01	1,19	4,07	1,46	9,60
Rafinirano Refined	RI	0	0,09	1,40	17,05	19,85
	R	0	0,06	0	*	*
Hladno prešano Cold pressed	LC	0,07	1,21	1,93	*	*
	LO	0,01	2,78	2,21	*	*
Ekstrahirano Extracted	LE	0,10	1,15	7,81	*	*
	LEo	0,50	3,21	5,23	*	*

a) opis uzoraka vidi u tablici 1
samples description indicated in Table 1

b) postotak oleinske kiseline
% oleic acid

c) peroksidni broj
peroxide value

d) p-anisidinski broj
p-anisidine value

e) oksidacijska vrijednost
oxidative value

* nije određivano
not determined

Iz podataka za anisidinski broj vidi se da je daleko najveći udio sekundarnih produkata oksidacije imalo rafinirano suncokretovo ulje (AB 17.05). Naime, pojedini procesi rafiniranja provode se kod visokih temperatura, što može prouzročiti nastajanje sekundarnih produkata oksidacije, što je očito slučaj s ispitivanim uzorkom rafiniranog ulja. Visoka temperatura kondicioniranja uvjetovala je viši anisidinski broj i kod toplo prešanog ulja (AB 1.46), u odnosu na hladno prešana (AB 0.35).

Iz podataka za peroksidni i anisidinski broj izračunata je oksidacijska vrijednost (OV) koja daje kompletniju sliku o stupnju oksidacije jer uzima u obzir i primarne i sekundarne produkte oksidacije. I na ovaj način vidljiv je utjecaj povišene temperature kondicioniranja i prešanja, gdje je toplo prešano ulje imalo višu oksidacijsku vrijednost (9.60) od oba hladno prešana ulja (3.07 za uzorak H i 3.23 za uzorak HP). Rafinirano ulje iz istog pogona imalo je najvišu oksidacijsku vrijednost (19.85).

Iz rezultata za sastav masnih kiselina (tablica 6) kod svih uzoraka vidljiva je najviša zastupljenost esencijalne linolne kiseline (65.19-67.65%), a zatim oleinske kiseline, dok je zasićenih kiselina mnogo manje. Ovakav sastav daje suncokretovim uljima veliku biološku vrijednost, ali i veću podložnost oksidaciji od drugih ulja. Sva hladno prešana ulja imala su manje od 0.4% linolenske kiseline (koja je ovom metodom izdvojena zajedno s arahinskom kiselinom) i time zadovoljavaju zahtjev koji su *Wurziger i Günther* (1960.) postavili za kakvoću ovih ulja.

Udio neosapunjivih tvari (tablica 7) najveći je bio u ekstrahiranom ulju dobivenom iz neoljuštenog sjemena (1.82%), a najmanji u rafiniranom ulju iz industrijske proizvodnje (0.30%) i trgovačke mreže (0.14%). Toplo prešano ulje imalo je manje neosapunjivih tvari (1.41%) od ekstrahiranog ulja, a više od hladno prešanih ulja (0.31% i 0.32%), što je u skladu s navodom iz literature (*Đurđev i dr.* 1987.). Ulje dobiveno iz oljuštenog sjemena imalo je 24% manje negliceridnih tvari od ulja dobivenog iz neoljuštenog sjemena. To je i razumljivo, jer ljuska prema podacima u literaturi ima oko 8% neosapunjivih tvari (*Ležajić i dr.* 1970.).

Najveći udio ukupnih tokoferola od 760 mg/kg ulja dobiven je u hladno prešanom ulju, osim ulja kojem je u završnoj fazi proizvodnje dodan tokoferol u α -obliku, što se i potvrdilo s 1528 mg/kg u konačnom uzorku. Ekstrahirano ulje iz neoljuštenog sjemena imalo je najmanji udio tokoferola (502 mg/kg), dok je ekstrahirano ulje iz oljuštenog sjemena imalo više tokoferola (673 mg/kg), što je u usporedbi s toplo prešanim uljem (565 mg/kg) viša vrijednost i u skladu je s navodima u literaturi (*Oštrić-Matijašević* 1980., *Purdy* 1986.).

Tablica 6 Sastav masnih kiselina suncokretovih ulja proizvedenih različitim tehnološkim postupcima u industrijskim i laboratorijskim uvjetima.^{a)}
 Table 6 Fatty acid composition of sunflower oils produced by different technological procedures under industrial and laboratory conditions.^{a)}

Ulje Oil	Oznaka Symbol	Fatty acids as methylesters, % from the total					
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3+20:0	22:0
Hladno prešano Cold pressed	HP	6,85	4,56	22,11	65,19	0,42	0,87
Toplo prešano Warm pressed	TP	7,04	3,92	20,34	67,40	0,41	0,89
Rafinirano Refined	RI	6,85	3,41	21,29	67,65	0,42	0,38
	R	6,85	4,16	20,14	67,54	0,45	0,86
Ekstrahirano Extracted	LE	7,03	3,58	23,11	64,70	0,39	1,19
	LEo	7,05	3,71	22,77	64,84	0,42	1,21

a) opis uzoraka na tablici 1
 samples description indicated in Table 1

Odnos α -tokoferola i linolne kiseline potvrđuje visoku biološku vrijednost suncokretovih ulja, osobito hladno prešanih (2.34 mg/g za uzorak HP i 1.16 mg/g za uzorak H). Ovaj odnos je veći od 0.79 mg tokoferola/g linolne kiseline što se navodi u literaturi kao granična vrijednost (Oštrić-Matijašević 1980.).

Prema tome, što se tiče biološke vrijednosti, nije potrebno naknadno dodavanje tokoferola hladno prešanom ulju, posebice kad se zna da sastojci hladno prešanog ulja, pa tako i tokoferoli, moraju potjecati samo od izvorne sirovine (Wurziger 1961.).

Udio fosfora i fosfolipida (tablica 8) u znatnoj je mjeri ovisio o postupku dobivanja ulja, što potvrđuju i rezultati drugih autora (Štrucelj i dr. 1989.). Toplinski tretirano sjeme dalo je ulje s daleko više fosfora (291.2 mg/kg) od hladno prešanih ulja (6.1-61.0 mg/kg), što je u skladu s rezultatima drugih autora (Rade i dr. 1986.). Na udio fosfora i fosfolipida kod hladno prešanih ulja utjecalo je i uskladištenje ulja u pogonu. Naime, uzorak ulja uzet s vrha spremnika imao je deset puta manje fosfora od ulja uzetog s dna spremnika. Ovo može biti posljedica neke vrste spontanog degumiranja do kojeg je došlo zbog nazočnosti vode u ulju

u kojem su, tijekom uskladištenja, nabubрили hidratibilni fosfolipidi prije prave reakcije hidratacije. Određivanje fosfora i fosfolipida u hladno prešanom ulju dobivenom na laboratorijskoj preši nije pokazalo znatnije razlike između uzoraka LC (70.0 mg P/kg), LO (58.3 mg P/kg) i LD (59.3 mg P/kg), pa ni u usporedbi s industrijskim hladno prešanim uljem. Ekstrahirano ulje imalo je više fosfora (141,4 mg/kg i 198.0 mg/kg) od hladno prešanih ulja (6.1-70.0 mg/kg), što je u skladu s navodima u literaturi (*Oštrić-Matijašević* 1980., *Rade i dr.* 1986., *Štrucelj i dr.* 1989.). Rafinirano ulje imalo je gotovo pet puta manje fosfolipida nego toplo prešano (sirovo) ulje normalne industrijske proizvodnje, jer su fosfolipidi odstranjeni tijekom rafinacije.

Tablica 7 Neosapunjive tvari, tokoferoli i linolna kiselina u suncokretovim uljima proizvedenim različitim tehnološkim postupcima u industrijskim i laboratorijskim uvjetima.^{a)}

Table 7 Unsaponifiable matter, tocopherols and linoleic acid in sunflower oils produced by different technological procedures under industrial and laboratory conditions.^{a)}

Ulje Oil	Oznaka Symbol	Neosapunjivo Unsaponifiable matter (%)	Ukupni tokoferoli Total Tocopherols (mg/kg)	Linolna kiselina Linoleic acid (%)	Tokoferol/ Linolna kis. Tocopherol/ Linoleic acid (mg/g)
Hladno prešano Cold pressed	H	0,31	760	65,19	1,16
	HP	0,32	1528	65,19	2,34
Toplo prešano Warm pressed	TP	1,41	565	67,40	0,84
Rafinirano Refined	RI	0,30	592	67,65	0,87
	R	0,14	753	67,54	1,11
Ekstrahirano Extracted	LE	1,82	502	64,70	0,78
	LEo	1,38	673	64,84	1,04

a) opis uzoraka na tablici 1
samples description indicated in Table 1

Tablica 8 Udio fosfora, fosfolipida i voskova u suncokretovim uljima proizvedenim različitim tehnološkim postupcima u industrijskim i laboratorijskim uvjetima.^{a)}
 Table 8 Content of phosphor, phospholipids and waxes in sunflower oils produced by different technological procedures under industrial and laboratory conditions.^{a)}

Ulje Oil	Oznaka Symbol	Fosfor Phosphor (mg/kg)	Fosfolipidi Phospholipids %	Voskovi - Waxes	
				NTU ^{b)}	mg/kg
Hladno prešano Cold pressed	H ^c	6,1	0,02	7,8	304
	H ^d	61,0	0,18	9,6	435
Toplo prešano Warm pressed	TP	291,2	0,87	16,2	1153
Rafinirano Refined	RI	61,8	0,19	9,1	399
	LC	70,0	0,21	8,9	384
Hladno prešano Cold pressed	LO	58,3	0,18	10,5	498
	LD	59,3	0,18	*	*
Ekstrahirano Extracted	LE	141,4	0,42	24,0	1484
	LE ₀	198,0	0,59	8,9	384

- a) opis uzoraka na tablici 1
 samples description indicated in Table 1
 b) nefelometrijske jedinice
 nephelometric turbidity units
 c) ulje uzeto s vrha spremnika
 oil taken from the top of the container
 d) ulje uzeto s dna spremnika
 oil taken from the bottom of the container
 * nije određivano
 not determined

Najveći maseni udio voskova dobiven je u toplo prešanom ulju (0.115%), a najmanji u hladno prešanom ulju uzetom s vrha spremnika (0.030%). Hladno prešano ulje s dna spremnika imalo je 0.044% voskova, što je posljedica nazočnog taloga u spremniku (oko 8% taloga), koji osim čvrstih triacilglicerola ima upravo voskove. Rafinirano ulje imalo je 0.040% voskova, što znači da vinterizacija nije dobro provedena i za očekivati je da se tijekom uskladištenja već pri nešto sniženoj

temperaturi ulje zamuti. Ulja dobivena laboratorijskim prešanjem imala su nešto više voskova od industrijskih uzoraka, pri čemu je ulje iz neoljuštenog sjemena imalo manje voskova (0.038%) od ulja iz oljuštenog sjemena (0.050%), što je izvan očekivanja i može potjecati od nehomogenog uzorka. Ulje dobiveno ekstrakcijom neoljuštenog sjemena imalo je više voskova (0.148%) od svih prešanih ulja i od ekstrahiranog ulja iz oljuštenog sjemena (0.038%), što je u skladu s podacima u literaturi (*Oštrić- Matijašević i Turkulov 1970., 1973.*).

Tablica 9 Ukupna obojenost suncokretovih ulja proizvedenih različitim tehnološkim postupcima u industrijskim i laboratorijskim uvjetima.^{a)}

Table 9 Total colour of sunflower oils produced by different technological procedures under industrial and laboratory conditions.^{a)}

Ulje Oil	Oznaka Symbol	Boja ulja (Oil colour)	
		Indeks boje Colour index	Fotometrijska boja Photometric colour
Hladno prešano Cold pressed	H	35	2,68
	HP	37	2,43
Toplo prešano Warm pressed	TP	106	5,21
Rafinirano Refined	RI	29	0,69
	R	21	0,05
Hladno prešano Cold pressed	LC	73	6,25
	LO	50	-1,69
Ekstrahirano Extracted	LE	116	10,28
	LEo	106	12,10

a) opis uzoraka vidi u tablici 1.
samples description indicated in Table 1.

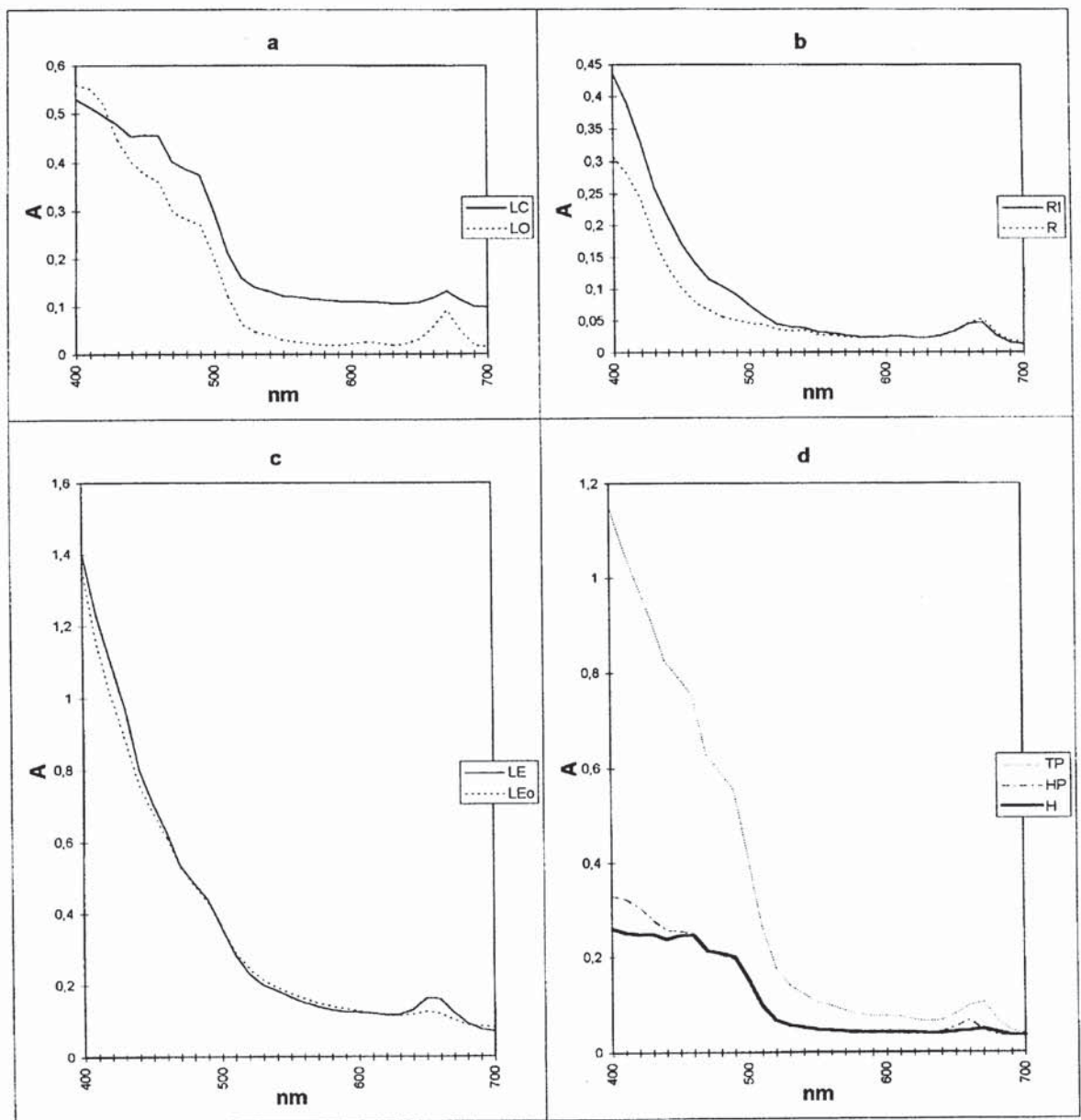
Ukupna obojenost suncokretovog ulja dobivenog raznim postupcima prikazana je na tablici 9 i slici 2. Najveći indeks boje i fotometrijsku boju imali su uzorci toplo prešanog i ekstrahiranog ulja. Indeks boje hladno prešanog ulja bio je tri puta manji od toplo prešanog i ekstrahiranog ulja. Naime, pri visokim temperaturama dolazi do razgradnje karotenoida, nosilaca žute boje u suncokretovom ulju, i stvaranja razgradnih produkata obojenih i neobojenih sastojaka u ulju, što također

Slika 2 Spektralne apsorpcijske krivulje suncokretovih ulja dobivenih različitim postupcima (opis uzoraka na tablici 1)

- a) laboratorijsko prešanje
- b) rafiniranje
- c) laboratorijska ekstrakcija
- d) industrijsko prešanje

Figure 2 Spectral absorption curves of sunflower oils produced by different technological procedures (samples description indicated in Table 1)

- a) laboratory pressing
- b) refining
- c) laboratory extraction
- d) industrial pressing



apsorbiraju u širokom području vidljivog dijela spektra. Fotometrijska boja hladno prešanog ulja dobivenog iz oljuštenog sjemena imala je negativnu vrijednost, što je potvrda manje pouzdanosti ove metode za nerafinirana ulja, jer se uzimaju u obzir samo neke valne duljine.

Rafinirana ulja imala su najmanju ukupnu obojenost, što je i razumljivo, jer su u fazi dekolorizacije oduzete tvari boje, pa je apsorpcija u vidljivom dijelu spektra smanjena.

U području karotenoida od 400-500 nm, naznaka karakterističnog maksimuma vidljiva je jedino kod oba hladno prešana ulja (slika 2). Kod svih ulja (osim uzorka H) uočljiv je maksimum karakterističan za područje klorofila (660-670 nm), iako su apsorpcije daleko niže nego u prvom području.

ZAKLJUČCI

Hladnim prešanjem suncokretovog sjemena bez kondicioniranja postiže se pet puta manje *iskorištenje* hladno prešanog ulja u odnosu na redoviti tehnološki postupak toplog prešanja. Zbog toga, proizvodnju hladno prešanog ulja treba vezati uz redovitu proizvodnju sirovog i rafiniranog suncokretovog ulja gdje se, ovisno o raspoloživom tehnološkom postupku, pogača nakon hladnog prešanja ponovo preša ili ekstrahira.

Za razliku od iskorištenja, hladno prešano ulje ima bolju *kakvoću* od toplo prešanog i ekstrahiranog ulja suncokreta.

Zbog blagih uvjeta prerade usporeni su procesi hidrolitičke razgradnje triacilglicerola, oksidacije i autooksidacije, pa je udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni i anisidinski broj niži, a udio tokoferola viši kod hladno prešanog nego kod toplo prešanog, ekstrahiranog i rafiniranog ulja. Udio voskova u hladno prešanom ulju suncokreta oko četiri puta je manji nego u toplo prešanom, a oko pet puta manji nego u ekstrahiranom ulju, ali je još uvijek dovoljno visok da izazove zamućenje gotovog proizvoda. Indutrijskim i laboratorijskim hladnim prešanjem dobiju se ulja koja imaju gotovo pet puta manje fosfora (odnosno fosfolipida) od toplo prešanog ulja, što nepovoljno utječe na održivost hladno prešanih ulja. Prirodno prisutan tokoferol dovoljan je da osigura visoku biološku vrijednost hladno prešanog ulja suncokreta, tim više što postoji povoljan odnos prema linolnoj kiselini. Kondicioniranjem suncokretovog sjemena dobije se tamnije ulje - indeks boje toplo prešanog i ekstrahiranog ulja tri puta je veći nego u hladno prešanom ulju.

LITERATURA

- Amos, A.F.** (1977): Estudio sobre la depuración de los aceites de girasol. *Grasas y aceites*, 28: 1-4.
- Artjunjan, N.S., Kopejkovskij, V.M., Ariševa, E.A., Kamyšan, M.A., Zozulja, L.P., Grinko, R.S.** (1969): Vlianie temperaturnih režimov forpressovanija na kačestvo pod-solnečnogo masla. *Masložirovaja Prom.*, 44 (5): 9-10.
- Artjunjan, N. S., Kopekovskij, V. M., Ariševa, E. A., Zozulja, L. P., Agaryšev, D. F., Svečnik, A. N.** (1971): Vlijanije temperaturnih režimov forpressovanij na stojkost masla okisleniju. *Masložirovaja Prom.*, 46(8): 12-15.
- Đurđev, S., Šmit, K., Bogdan, V., Zečević, S.** (1987): Kvalitet suncokretovog sirovog ulja. *Uljarstvo*, 24: 79-81.
- Kates, M.** (1986): *Techniques of lipidology*. Elsevier, Amsterdam-New York-Oxford, str. 113-115.
- Kaufmann, H.P., Baltes, J., Heinz, H.J., Roever, P.** (1945): Über die Bedeutung der Begleitstoffe in natürlichen Fetten und ihr Schicksal bei der Raffination II: Die technische Raffination von Rüböl und die Herstellung von Raps-Vollölen. *Fette und Seifen*, 52:35-38.
- Ležajić, J., Mezei, K.** (1970): Uticaj ljuske suncokretovog semena na kvalitet ulja. *Bilten ulja i masti*, 7 (4): 23-26.
- Mokrovčak, Ž., Rac, M., Štrucelj, D.** (1985): Utjecaj svojstava sjemena i režima pripreme na proces prešanja. *Uljarstvo*, 22:291- 294.
- Morison, W. H. III., Robertson, J. A.** (1982): Rapid determination of wax in sunflower seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59: 284-285.
- Moulton, K.J.** (1988): turbidimetric measurement of wax in sunflower oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65: 367-368.
- Oštrić-Matijašević B., Turkulov, J.** (1980): Tehnologija ulja i masti I. Tehnološki fakultet Univerziteta, Novi Sad, str. 15-25, 69.
- Oštrić-Matijašević B., Turkulov, J.** (1973): Dosage des cires, dans les graines, coques et huile de tournesol. *Rev. Franc. Corps Gras*, 20: 5-10.
- Oštrić-Matijašević B., Turkulov, J.** (1970): Sadržaj voskova u ulju semena i ljuske suncokreta. *Bilten ulja i masti*, 7 (1): 11- 15.
- Paquot C., Mercier, J., Lefort, D., Mathieu, A., Perron, R.** (1986): Metode analize lipida (prevele Oštrić-Matijašević, B. i Marković, V.), Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, str. 175-224.
- Purdy, H.** (1986): High oleic sunflower: Physical and chemical characteristics. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1062-1065.
- Rac, M.** (1964): Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja i masti Jugoslavije, Beograd, str. 283, 448-461.
- Rade, D.** (1990): Utjecaj tehnološkog postupka prerade uljane repice na fosfolipide u sirovom i degumiranom ulju. Doktorska disertacija, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Zagreb.
- Rade, D., Štrucelj, D., Mokrovčak, Ž., Tkalčić, I., Palajsa, J.** (1986): Održivost nekih sirovih ulja dobivenih prešanjem. Sažeci I kongresa prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Hrvatske, Prehrambeno-tehnol. biotechnol. rev., 24: 21.
- Schormüller** (1969): *Handbuch der Lebensmittelchemie*, IV. Bd., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, str. 499-517.

- Stanić, R. i Štrucelj, D.** (1995): Effect of storage conditions on the quality of unrefined sunflower oil. *Prehrambeno-tehnol. biotehnol. rev.*, 33 : 37-41.
- Štrucelj, D., Mokrovčak, Ž., Rade, D. Shabana, M.** (1982): Usporedna ispitivanja ulja dobivenih raznim postupcima iz nekih uljarskih sirovina. Sinopsisi III. Sastanka prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Hrvatske, Zagreb, str. 37.
- Štrucelj, D., Mokrovčak, Ž., Rade, D.** (1989): Ispitivanje fosfolipida uljane repice tijekom tehnološkog procesa proizvodnje sirovog ulja. Sažeci I kongresa prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Hrvatske, *Prehrambeno-tehnol. biotehnol. rev.*, 27: 15.
- Wurziger J., Günther, F.** (1961): Zur Untersuchung und lebensmittelrechtlichen Beurteilung naturbelassener kaltgeschlagenen Sonnenblumenole. *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 63: 519-523.
- AOCS-Method Ca-12-55 (1977): Sampling and analysis of lecithin-acetone insoluble matter, Official and tentative methods of the Am. Oil Chem. Soc., Champaign, U.S.A.
- ISO 660 (1983): Animal and vegetable fats and oils - determination of acid value and of acidity.
- ISO 662 (1980): Animal and vegetable fats and oils - determination of moisture and volatile matter content.
- ISO 3960 (1977): Animal and vegetable fats and oils - determination of peroxide value.
- ISO 3596-2 (1988): Animal and vegetable fats and oils - determination of unsaponifiable matter.
- ISO 5508 (1978): Animal and vegetable fats and oils - analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids.
- IUPAC Standard Methods for the analysis of oils, fats and derivatives 7. Ed. (Paquot C., A. Hautfenne, ured.) (1986): 2.504 determination of the p-anisidine value, Blackwell Sci. Publ.

Adresa autora - Author's address:

Primljeno: 20. 11. 1995.

Prof. dr. Dubravka Štrucelj
Dr. Željko Mokrovčak
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Mr. Rada Stanić
IPK Osijek, Poljoprivredno znanstveni centar
Vinkovačka 63, 31000 Osijek

Zlatko Laslavić, dipl. ing.
Zavod za zaštitu zdravlja,
Franje Krežme 1, 31000 Osijek