

Istraživanje utjecaja temperature na promjenu kvalitete maslinovog ulja



- ¹ Paula Sliva
¹ Marinela Mandić
¹ Josipa Krković
¹ Jozica Raljević
¹ Anna Pierobon
² Sonja Serdar
² Jasna Bošnić

- ¹ Zdravstveno veleučilište u Zagrebu, Mlinarska ulica 38, Zagreb (student)
² Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska cesta 16, Zagreb

litete ulja, osobito kada je riječ o ukupnoj kiselosti ulja i peroksidnom broju. Stoga je od iznimne važnosti da se ulje skladišti u prikladnoj ambalaži, odnosno tamnim staklenim bocama te da se skloni od utjecaja direktnih Sunčevih zraka i visoke temperature.

Ključne riječi: maslinovo ulje, temperatura, peroksidni broj, kiselinski broj, delta K (ΔK)

Datum primitka: 29.04.2020.

Datum prihvaćanja: 01.09.2020.

<https://doi.org/10.24141/1/6/2/7>

Adresa za dopisivanje:

Paula Sliva
A: Dobroničeva 5, Zagreb
E-pošta: ps635317@gmail.com
T: +385 91 4084 999

Sažetak



Maslinovo ulje visokovrijedna je i kvalitetna namirnica te osnova svake mediteranske prehrane, ali i šire. Sama kvaliteta maslinova ulja, osim načina proizvodnje, uvjetovana je i načinom čuvanja. Svjesni smo činjenice da su maslinova ulja često izložena utjecaju svjetlosti i visokim temperaturama, koje znatno mogu utjecati na njegovu kvalitetu, kako kod proizvođača i distributera tako i kod samih potrošača. Cilj je ovoga rada u laboratorijskim uvjetima simulirati uvjete temperaturnih režima te duljine ekspozicije maslinovih ulja, prateći njihov utjecaj na parametre kvalitete ulja kao što su ukupna kiselost ulja, peroksidni broj, K-broj te promjenu sastava masnih kiselina, uključujući i promjenu senzorskih svojstava. Analizama je utvrđeno da temperatura i način skladištenja imaju znatan utjecaj na promjenu kva-

Uvod

Od davnina se maslinovo ulje upotrebljavalo na području Mediterana, prvenstveno za ljudsku prehranu. Maslinovo ulje bogato je antioksidansima, vitaminima te raznim hranjivim tvarima, zbog čega mu se pripisuju brojna ljekovita svojstva. Upravo je zbog tih osobina maslinovo ulje temelj mediteranske prehrane koja se još naziva i „zdrava prehrana”. Sve se više utjecaj i dobit maslinova ulja promatra s medicinskog i nutricionalnog aspekta.

Zbog visokog sadržaja antioksidansa ima blagotvoran utjecaj na rad srca i krvnih žila, pozitivno utječe na ljudski organizam u borbi protiv raka te usporava starenje i dobro utječe na rast djece. Uz sve dobrobiti za zdravlje koje nam maslinovo ulje nudi, sve je veća potražnja i proizvodnja kozmetičkih sredstava za njegu i održavanje ljepote koje sadrže maslinovo ulje. Postoje razne sorte maslina koje se dijele na stolne sorte (za jelo), uljne sorte (za ulje) i mješovite sorte koje se mogu upotrebljavati u obje svrhe. Uljarice su sitnijeg ploda, ali sadrže više ulja, a najpoznatije su u Hrvatskoj oblica, lastovka, levantinka, buža, istarska bjelica, drobnica, crnica, dužica, plominka i pendolino.¹ Isto tako, postoje i razne vrste maslinova ulja kao što su ekstradjevičansko maslinovo ulje, djevičansko maslinovo ulje, maslinovo ulje lampante, rafinirano maslinovo ulje, maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih maslinovih ulja i djevičanskih maslinovih ulja, sirovo ulje komine masline, rafinirano ulje komine masline te ulje komine masline.²

Brojni faktori mogu utjecati na promjenu kvalitete maslinova ulja, kao što je utjecaj temperature skladištenja, način skladištenja te drugi okolišni faktori. U lošim skladišnim uvjetima, gdje temperatura nije prikladna za skladištenje maslinova ulja, dolazi do promjene senzoričkih, ali i fizikalno-kemijskih svojstava ulja. Osnovna su kemijska ispitivanja koja se provode za ispitivanje kakvoće ulja te utvrđivanje kemijskih promjena na ulju peroksidni broj, kiselinski broj (slobodne masne kiseline izražene kao oleinska) i K-broj (spektrofotometrija u UV području).

Na navedenu temu objavljen je niz znanstvenih i stručnih radova. Istraživanja ukazuju na činjenicu da duljina ekspozicije maslinova ulja na višim temperaturama kroz dulje vrijeme utječe na parametre kvalitete ulja. Znatne promjene uočene su u vrijednostima K-brojeva, osobito kada je riječ o maslinovu ulju dobivenom iz ma-

slina koje su bile zaražene maslinovom muhom, što je bio uzrok da se maksimalno vrijeme skladištenja smanjilo u odnosu na skladištenje ulja čije masline nisu bile inficirane maslinovom muhom.³ Španjolski autori ističu kako na vrijednost K-broja utječe i zrelost ploda masline, pri čemu ulja čiji plodovi dulje sazrijevaju imaju lošije parametre kvalitete uključujući i K-broj, a jednako su promijenjena i senzorička svojstva ulja.⁴ Također je utvrđeno da utjecaj povišenih temperatura loše utječe na polifenolni sastav maslinova ulja, čime se umanjuje njegova nutritivna vrijednost.⁵

Cilj rada

Poznata je činjenica kako s vremenskim uvjetima i duljinom skladištenja maslinovog ulja dolazi do promjene njegovih senzoričkih svojstava. Uzrok su tome najčešće promjene pojedinih kemijskih parametara kvalitete ulja koje nastaju kao posljedica neadekvatnog načina čuvanja navedene skupine proizvoda. Cilj je ovoga rada simuliranjem uvjeta temperaturnih režima te duljine ekspozicije maslinovih ulja u laboratorijskim uvjetima pratiti njihov utjecaj na parametre kvalitete ulja kao što su peroksidni broj, K-broj te kiselost ulja, odnosno količina slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina.

Materijali i metode

Peroksidni broj jest količina tvari u danom uzorku koje oksidiraju kalijev jodid, izražena u milimolima aktivnog kisika po kilogramu ulja (mmolO_2/kg) ili po miliekivalentima aktivnog kisika po kilogramu ulja (mEqO_2/kg).⁶ Za svaku kategoriju djevičanskog maslinova ulja propisane su maksimalno dozvoljene vrijednosti peroksidnog broja Uredbom komisije (EEZ) br. 2569/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize² i prikazane su u tablici 1.

Za provedbu analize peroksidnog broja upotrebljava se 50 ml smjese koncentrirane otopine octene kiseline

i izooktana kao otapalo u kojem se otopi uzorak maslinova ulja, uz dodatak 0,5 ml zasićene otopine kalijeva jodida (KI). Nakon jednominutnoga ručnog miješanja, dodaje se 0,5 ml škroba kao indikatora te se otopina titrira 0,01 N otopinom natrijeva tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Titracija se prekida kada dođe do obezbojenja donjeg sloja postojanog oko 30 sekundi.

Tablica 1. Maksimalno dozvoljena vrijednost peroksidnog broja za maslinovo ulje

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljena vrijednost peroksidnog broja (mEq O_2 /kg)
Ekstradjevičansko maslinovo ulje	$\leq 20,0$
Djevičansko maslinovo ulje	$\leq 10,0$
Maslinovo ulje lampante	-

Izvor: Uredba komisije (EEZ) br. 2569/91 od 11. srpnja 1991. o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize²

Tablica 2. Maksimalno dozvoljen udio slobodnih masnih kiselina

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljen udio SMK (g / 100 g ulja)
Ekstradjevičansko maslinovo ulje	$\leq 0,8$
Djevičansko maslinovo ulje	$\leq 2,0$
Maslinovo ulje lampante	$>2,0$

Izvor: Uredba komisije (EEZ) br. 2569/91 od 11. srpnja 1991. o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize²

Formula za izračunavanje peroksidnog broja:

$$PV(\text{mEqO}_2\text{kg}^{-1}) = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 1000}{m}$$

1. V – volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za titraciju uzorka (ml)
2. V_0 – volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošen za titraciju slijepe probe (ml)
3. c – koncentracija otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/l)
4. m – masa uzorka (g)

Izvor: Aliakbarian B, Casazza AA, Perego P. Valorization of olive oil solid waste using high pressure-high temperature reactor, Fin- glas, P., *Food Chemistry*, 2011. Vol. 128: 704–710⁷

Slobodne masne kiseline (SMK) nastaju djelovanjem enzima lipaza prirodno prisutnih u plodu masline. Lipaze razgrađuju ulje na njegove sastavnice, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline (povećava se kiselinski broj) i diacilgliceroli. Kiselinski broj povećava se dok je ulje još u plodu te dolazi do kontakta s lipazom, dakle do prerade ulja.⁸ Oštećenje ploda najčešći je uzrok povećanja kiselinskog broja jer se tada aktivira lipaza.⁸ Maslinova se ulja razlikuju prema udjelu slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska na 100 g ulja. Kao i za peroksidni broj, zadane su maksimalne vrijednosti slobodnih masnih kiselina u djevičanskim maslinovim uljima propisane Uredbom komisije (EEZ) br. 2569/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize.²

Za provedbu analize slobodnih masnih kiselina upotrebljava se 50 ml neutralizirane smjese otapala etanol : di- etileter = 1 : 1 u kojoj se otopi 20 g uzorka ulja. Smjesu se neutralizira dodatkom 0,1 M natrijeva hidroksida u etanolu uz dodatak fenolftaleina kao indikatora koji otopini daje blago ružičastu boju. Tako pripremljena otopina titrira se 0,1 M natrijevim hidroksidom u etanolu uz stalno miješanje do promjene boje u svijetlu ružičastu koja je postojana 15 sekundi.

Izračunavanje masenog udjela slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska:

$$w(\%) = \frac{V \cdot c \cdot M \cdot 1000}{1000 \cdot m}$$

1. V – volumen 0,1 M NaOH utrošen za titraciju uzorka (ml)
2. c – koncentracija otopine NaOH (0,1 mol/l)
3. M – molarna masa oleinske kiseline (282 g/mol)
4. m – masa uzorka (g)

Izvor: Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina⁹

Spektrofotometrijsko ispitivanje u UV području, odnosno utvrđivanje vrijednosti **K-brojeva**, daje informaciju o kvaliteti ulja, stanju očuvanosti, autentičnosti te o mogućnosti miješanja ulja s uljima koja su rafinirana. Apsorbancija se mjeri pri valnim duljinama od 232 nm (K_{232}) i 270 nm (K_{270}).

Apsorbancija u ultraljubičastom području pri valnoj duljini od 232 nm (K_{232}) uzrokovana je nastajanjem hipe- roksida, odnosno pojavom vezanja kisika na dvostruku vezu. Ova se pojava naziva prvim stupnjem oksidacije ulja. Apsorbancija u ultraljubičastom području pri valnoj duljini od 270 nm (K_{270}) uzrokovana je prisutnošću karbonilnih spojeva koji nastaju zbog pucanja lanaca karboksilne kiseline na mjestu vezivanja kisika. Ova se pojava naziva drugim stupnjem oksidacije ulja.¹

Također imamo broj ΔK koji omogućava razlikovanje između oksidiranog i patvorenog ulja s dodatkom rafiniranog ulja. Povećanje ΔK pokazuje moguću prisutnost rafiniranih ulja u analiziranom uzorku. Ulja dobre kvalitete i dobro očuvana ulja imaju vrijednosti $K_{232} < 1,80$, a stara i loše očuvana ulja imaju vrijednosti $K_{232} > 2,20$.¹

Za provedbu spektrofotometrijske analize u području UV zračenja odvaži se vrlo mala količina maslinova ulja (0,05 g do 0,25 g) u odmjernu tikvicu od 25 ml te se otopi u nekoliko mililitara cikloheksana, a nakon toga se tikvica dopuni cikloheksanom do oznake i dobro promiješa. Tako pripremljena otopina prelije se u staklene kivete, a apsorbancija se mjeri s pomoću spektrofotometra. U radu kao slijepa proba služi čisti cikloheksan.

Izračun:

$$K\lambda = \frac{E\lambda}{cxs}$$

1. $K\lambda$ – specifična apsorbancija pri valnoj duljini (λ)
2. $E\lambda$ – izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini (λ)
3. c – koncentracija otopine u g / 100 ml
4. s – duljina puta zrake (cm)

$$\Delta K = K_m - \frac{(K_m - 4) + (K_m + 4)}{2}$$

1. K_m – specifična apsorbancija maksimuma pri valnoj duljini od oko 270 nm (najčešće se uzima raspon od ± 2 nm)

Izvor: Gauta T. *Kontrola kvalitete djevičanskog maslinovog ulja na području Zadarske županije*, 2018.¹⁰

Rezultati

Rezultati ovog istraživanja prikazani su u tablicama od 3 do 7 i grafikonima od 1 do 5.

Rezultati za peroksidni broj

U tablici 3 i grafikonu 1 vidljivo je da tijekom prvog dana izlaganja ulja odabranim temperaturama dolazi promjene peroksidnog broja, odnosno do njegova povećanja na svim temperaturama, a osobito na temperaturi od 50 °C, dok su kod 30 °C i 40 °C te promjene u manjim razmjerima. Praćenjem daljnjih promjena uočava se da vrijednosti peroksidnog broja rastu u analiziranim uzor-

cima s obzirom na duljinu izlaganja na svim odabranim temperaturama, a osobito se povećavaju na temperaturi većoj od 30 °C.

Rezultati za kiselost (slobodne masne kiseline izražene kao oleinska kisleina)

Rezultati istraživanja prikazani u tablici 4 i grafikonu 2 pokazuju da se promjene porasta vrijednosti uočavaju trećeg dana na svim odabranim temperaturama. Rezultati ukazuju na to da je riječ o stabilnijem parametru u odnosu na peroksidni broj, ali također osjetljivom na izlaganje ulja povišenim temperaturama. Svi dobiveni rezultati odgovaraju dozvoljenim vrijednostima za kategoriju ekstradjevičanskog maslinova ulja.

Rezultati za K-broj pri 232 nm

Rezultati u tablici 5 i grafikonu 3 prikazuju uzorke koji su kad su analizirani pri sobnoj temperaturi spadali u ekstradjevičanska maslinova ulja, a pri višim temperaturama i duljem skladištenju u djevičanska maslinova ulja. Čak vrijednosti trećeg dana pri 40 °C i 50 °C prelaze granice kategorije djevičanskog maslinova ulja i spadaju u rafinirana maslinova ulja.

Rezultati za K-broj pri 270 nm

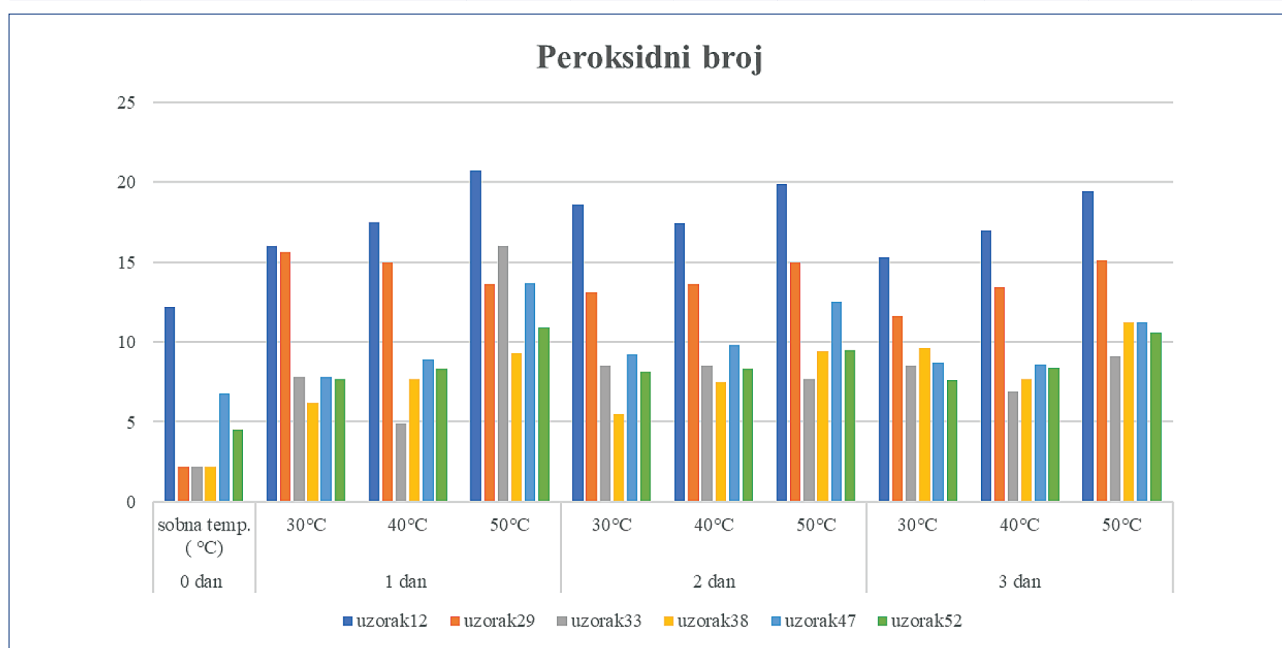
Rezultati prikazani u tablici 6 i grafikonu 4 ukazuju na to da svi uzorci na sobnoj temperaturi s obzirom na K_{270} pripadaju kategoriji ekstradjevičanskog maslinova ulja. Kod K_{270} došlo je do povećanja vrijednosti tijekom izlaganja uzoraka maslinova ulja višim temperaturama.

Rezultati za delta K (ΔK)

Prema rezultatima prikazanim tablicom 7 i grafikonom 5 zaključujemo da su svi uzorci i nakon tri dana skladištenja na 30, 40 i 50 °C i dalje u granicama ekstradjevičanskog maslinova ulja. Ekstradjevičansko maslinovo ulje najčešće ima vrijednost manju od 0,01. Mješavine različitih vrsta ulja dovode do velikih odstupanja u vrijednosti ΔK .¹⁶

Tablica 3. Vrijednosti peroksidnog broja (mmolO₂/kg) u uzorcima ulja ispitivanim kroz tri dana skladištenja na temperaturama od 30, 40 i 50 °C

	0. dan	1. dan			2. dan			3. dan		
	sobna temp. (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
uzorak 12	12.2	16	17.5	20.7	18.6	17.4	19.9	15.3	17	19.4
uzorak 29	2.2	15.6	15	13.6	13.1	13.6	15	11.6	13.4	15.1
uzorak 33	2.2	7.8	4.9	16	8.5	8.5	7.7	8.5	6.9	9.1
uzorak 38	2.2	6.2	7.7	9.3	5.5	7.5	9.4	9.6	7.7	11.2
uzorak 47	6.8	7.8	8.9	13.7	9.2	9.8	12.5	8.7	8.6	11.2
uzorak 52	4.5	7.7	8.3	10.9	8.1	8.3	9.5	7.6	8.4	10.6



Grafikon 1. Prikaz vrijednosti peroksidnog broja

Rasprava

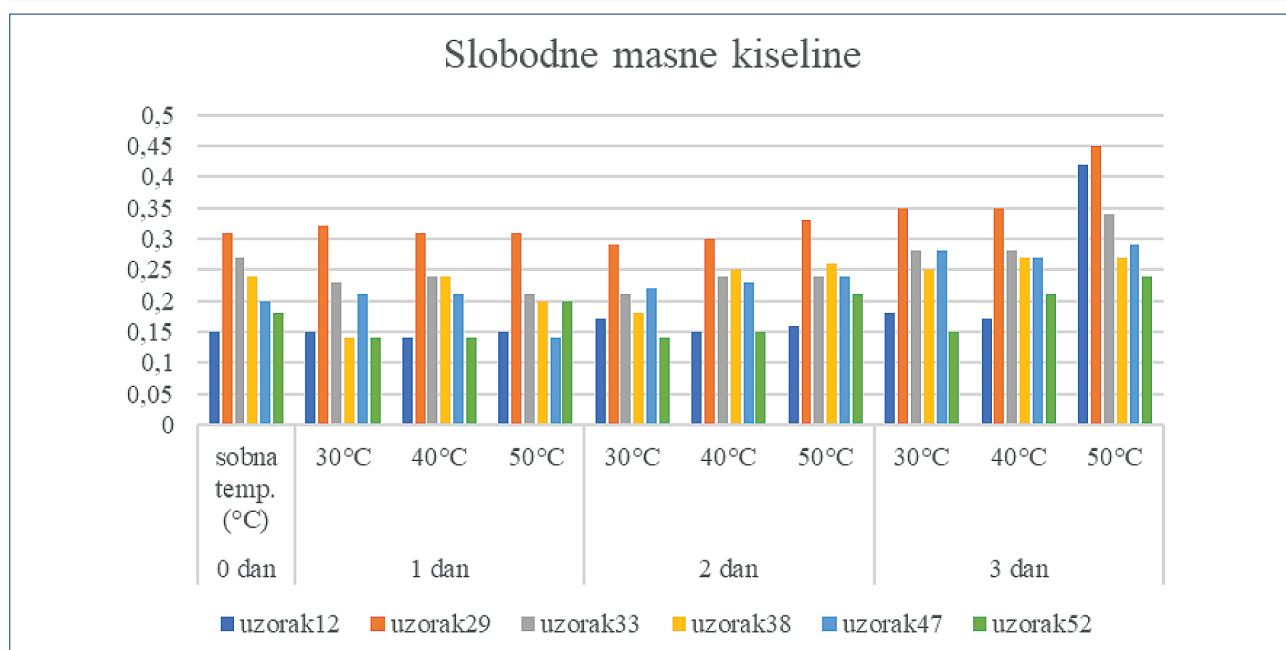
U provedbi ovog istraživanja analizirano je šest uzoraka maslinova ulja različitih proizvođača, odabranih slučajnim odabirom na domaćem tržištu. Određena količina uzoraka ulja podvrgnuta je temperaturama od 30 °C, 40 °C i 50 °C kroz tri dana, a svakodnevno se pratila promjena odabranih parametara kvalitete maslinova ulja kao što su peroksidni broj, kiselost odnosno slobodne masne kiseline izražene kao oleinska i K-broj. Literaturni podaci govore o promjenama pojedinih pokazatelja kvalitete maslinova ulja prilikom njegova zagrijavanja. Promjene u vrijednostima navedenih parametara utje-

ču na karakterizaciju ulja te imaju utjecaj na promjenu senzoričkih svojstava ulja, a mogu pridonijeti i otkrivanju patvorenosti ulja.^{11,12,13} Svi uzorci ulja uzeti u postupak istraživanja svrstani su u kategoriju ekstradjevičanskog ulja prema vrijedećim zakonskim propisima.²

Tablicom 3 i grafikonom 1 prikazani su rezultati istraživanja promjene peroksidnog broja ovisno o visini temperature i duljini izloženosti temperaturama. Vidljivo je da tijekom prvog dana izlaganja ulja odabranim temperaturama dolazi promjene peroksidnog broja, odnosno do njegova povećanja na svim temperaturama, a osobito na temperaturi od 50 °C, dok su kod 30 °C i 40 °C te promjene u manjim razmjerima. Praćenjem daljnjih promjena uviđa se da vrijednosti peroksidnog broja rastu u analiziranim uzorcima s obzirom na duljinu

Tablica 4. Vrijednosti slobodnih masnih kiselina (g / 100 g ulja) u uzorcima ulja ispitivanima kroz tri dana skladištenja na temperaturama 30, 40 i 50 °C

	0. dan			1. dan			2. dan			3. dan		
	sobna temp. (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C		
uzorak 12	0.15	0.15	0.14	0.15	0.17	0.15	0.16	0.18	0.17	0.42		
uzorak 29	0.31	0.32	0.31	0.31	0.29	0.3	0.33	0.35	0.35	0.45		
uzorak 33	0.27	0.23	0.24	0.21	0.21	0.24	0.24	0.28	0.28	0.34		
uzorak 38	0.24	0.14	0.24	0.2	0.18	0.25	0.26	0.25	0.27	0.27		
uzorak 47	0.2	0.21	0.21	0.14	0.22	0.23	0.24	0.28	0.27	0.29		
uzorak 52	0.18	0.14	0.14	0.2	0.14	0.15	0.21	0.15	0.21	0.24		



Grafikon 2. Prikaz vrijednosti slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina

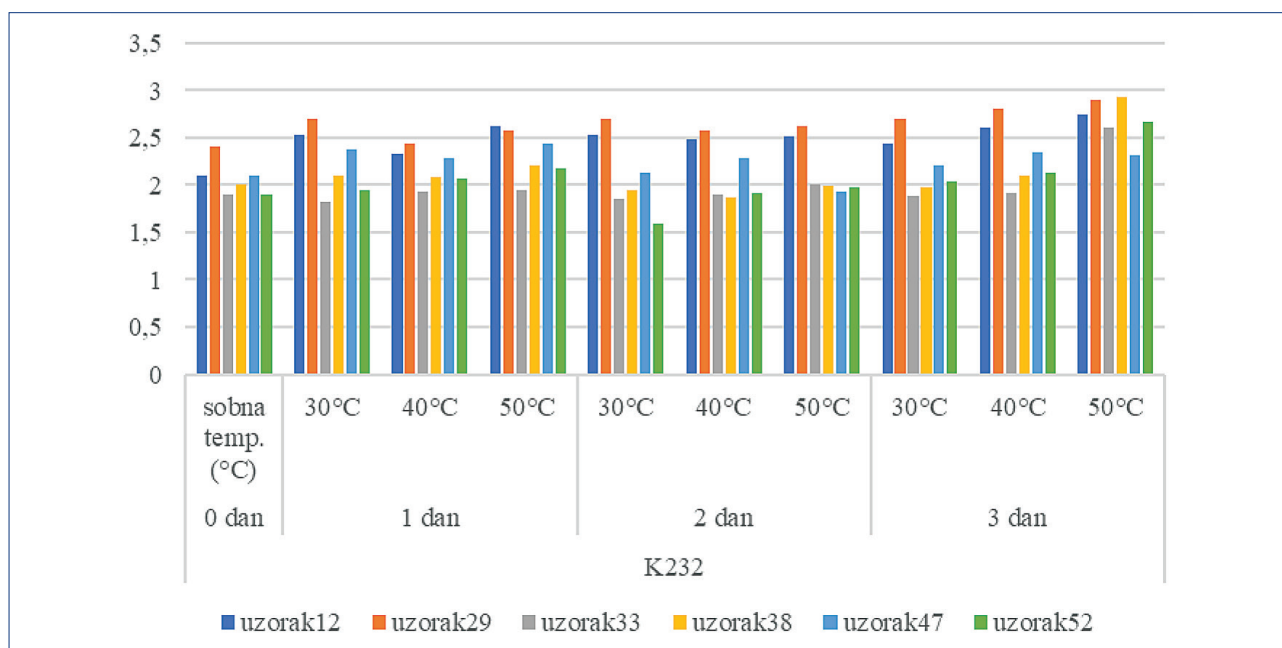
izlaganja na svim odabranim temperaturama, a osobito se vrijednosti povećavaju iznad 30 °C. Najveće promjene uočene su u uzorku 29, kod kojeg je peroksidni broj 0. dana (dan prije stavljanja uzorka u temperaturni režim) iznosio 2,2 mmolO₂/kg, a trećeg dana na 50 °C iznosi 15,1 mmolO₂/kg, što govori u prilog tome da je izlaganje ulja visokim temperaturama već kroz jedan do tri dana utječe na njegovo povećanje, a osobito temperature više od 40 °C.

Jednako tako, promjene su vidljive i kod praćenja kiselosti ulja odnosno slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska, što je prikazano u tablici 4 i grafikonu 2. Istraživanje je pokazalo da se promjene porasta vrijednosti uočavaju trećeg dana na svim odabranim temperaturama. Rezultati ukazuju da je riječ o stabilnijem

parametru u odnosu na peroksidni broj, ali također osjetljivom na izlaganje ulja povišenim temperaturama. Navedene promjene ukazuju na to da je riječ o termolabilnom oksidacijskom parametru koji utječe na kvalitetu ulja, a koji se može povećati i prilikom filtracije ulja.¹⁴ U tablici 4 i grafikonu 2 svi dobiveni rezultati odgovaraju dozvoljenim vrijednostima za kategoriju ekstradjevčanskog maslinova ulja (SMK ≤ 0,8 %).¹⁵ Kod uzorka 12 vidimo najveći porast vrijednosti kroz tri dana izlaganja temperaturi od 50 °C. Nultog dana pri sobnoj temperaturi vrijednost iznosi 0,15 %, a trećeg dana analize pri 50 °C vrijednost raste do 0,42 %. Kod uzorka 29 nultog dana analizirali smo vrijednost od 0,31 %, a trećeg dana pri 50 °C, 0,45 %. Vrijednost uzorka 33 nultog dana iznosi 0,27 %, a trećeg dana pri 50 °C 0,34 %. Uzorak 38 analiziran nultog dana pri sobnoj temperaturi pokazuje

Tablica 5. Vrijednosti K_{232} na uzorcima ulja ispitivanim kroz tri dana skladištenja na temperaturama od 30, 40 i 50 °C

	K_{232}									
	0. dan	1. dan			2. dan			3. dan		
	sobna temp. (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
uzorak 12	2.1	2.5229	2.3291	2.6275	2.5272	2.4895	2.5146	2.4342	2.6071	2.7513
uzorak 29	2.4	2.6916	2.4316	2.5692	2.6946	2.5772	2.6185	2.698	2.8071	2.8913
uzorak 33	1.9	1.8292	1.9346	1.9485	1.8533	1.9032	2.0088	1.8793	1.9139	2.6133
uzorak 38	2	2.1063	2.0821	2.2077	1.9434	1.8639	1.9983	1.974	2.1058	2.9254
uzorak 47	2.1	2.374	2.2905	2.4386	2.1279	2.2831	1.9284	2.2078	2.3403	2.3117
uzorak 52	1.9	1.9429	2.0677	2.1799	1.5938	1.9212	1.9708	2.0398	2.1226	2.6664



Grafikon 3. Prikaz vrijednosti K_{232}

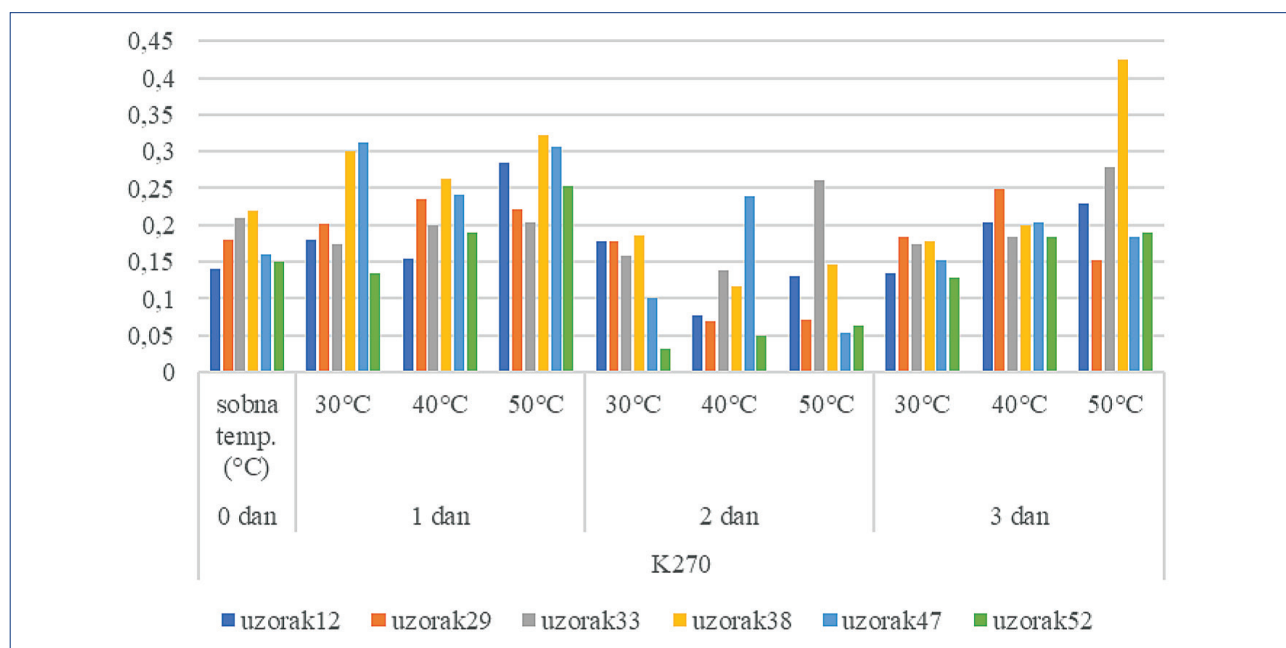
vrijednost od 0,24 %, a trećeg dana pri 50 °C 0,27 %. Kod uzorka 47 nultog dana vrijednost iznosi 0,2 %, a trećeg dana pri 50 °C 0,29 %. Uzorak 52 pokazuje porast vrijednosti kao u prethodnim rezultatima. Nultog dana pri sobnoj temperaturi vrijednost iznosi 0,18 %, a trećeg dana pri 50 °C iznosi 0,24 %

U tablici 5 i grafikonu 3 prikazani su rezultati povezani s promjenama broja K_{232} ovisno o temperaturi i vremenu izlaganja ulja pojedinim temperaturama. Ekstradjevičansko maslinovo ulje trebalo bi imati vrijednosti do 2,5.¹⁶ U tablici 3 vidimo da se kod uzorka 12 vrijednosti povećavaju povećanjem vremena skladištenja i povišenjem temperature skladištenja. Uzorci su kad smo ih analizirali pri sobnoj temperaturi spadali u ekstradje-

vičanska maslinova ulja, a pri višim temperaturama i duljem skladištenju u djevičanska maslinova ulja. Čak vrijednosti trećeg dana pri 40 °C i 50 °C prelaze granice kategorije djevičanskog maslinova ulja i spadaju pod rafinirana maslinova ulja. Kod uzorka 29 već prvi dan vidimo vrlo visoke rezultate koji prelaze vrijednost od 2,6. Samo pri sobnoj temperaturi i prvog dana pri 40 °C ulje je ekstradjevičansko, a ostale dane spada u kategoriju rafiniranog maslinova ulja. Kod uzorka 33 vidimo isto tako da se vrijednosti povećavaju povećanjem temperature i duljine skladištenja. Ovaj uzorak spada u ekstradjevičanska maslinova ulja, a tek treći dan na 50 °C vrijednosti mu rastu toliko da ih možemo svrstati u djevičanska maslinova ulja. Uzorci 38 i 52 spadaju

Tablica 6. Vrijednosti K_{232} na uzorcima ulja ispitivanima kroz tri dana skladištenja na temperaturama od 30, 40 i 50 °C

	K_{270}									
	0. dan	1. dan			2. dan			3. dan		
	sobna temp. (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
uzorak 12	0.14	0.1793	0.1544	0.2851	0.1782	0.0774	0.1294	0.1351	0.2036	0.2286
uzorak 29	0.18	0.2019	0.2344	0.2215	0.1784	0.069	0.0716	0.1847	0.2484	0.1525
uzorak 33	0.21	0.1747	0.1994	0.2038	0.1583	0.1383	0.26	0.1747	0.1845	0.2792
uzorak 38	0.22	0.2997	0.2621	0.3219	0.1849	0.1165	0.1466	0.1774	0.199	0.424
uzorak 47	0.16	0.3115	0.2417	0.3059	0.1	0.2395	0.0531	0.1525	0.203	0.183
uzorak 52	0.15	0.1337	0.189	0.2526	0.0323	0.0503	0.0636	0.1289	0.1838	0.1902



Grafikon 4. Prikaz vrijednosti K_{270}

u ekstradjevičanska maslinova ulja u svim analizama osim u onoj trećeg dana pri 50 °C. Tada ih svrstavamo u rafinirana maslinova ulja. Uzorak 47 jedini je kod kojeg su vrijednosti i nakon tri dana pri 50 °C ispod 2,5 te ga svrstavamo u ekstradjevičansko maslinovo ulje.

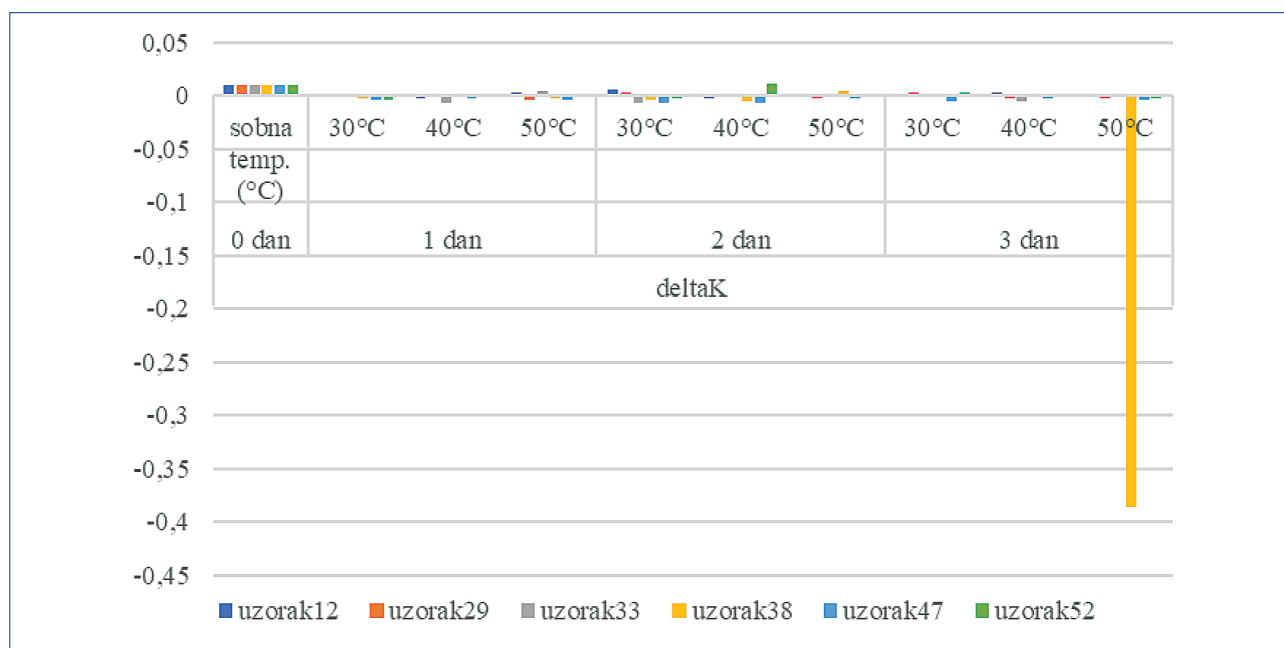
U tablici 6 i grafikonu 4 prikazani su rezultati povezani s promjenama broja K_{270} ovisno o temperaturi i vremenu izlaganja ulja pojedinim temperaturama. Vrijednost je vrlo niska odmah nakon berbe i s vremenom se sporo povećava. Stara ili pomiješana sa starim uljima, maslinova ulja imaju povećanu vrijednost K_{270} . Starenje (oksidacija) ubrzava se Sunčevom svjetlošću ili visokim temperaturama. Ekstradjevičansko maslinovo ulje trebalo bi imati vrijednost K_{270} u rasponu od 0,15 do 0,22.¹⁶

Dobiveni rezultati ukazuju da svi uzorci na sobnoj temperaturi s obzirom na K_{270} pripadaju kategoriji ekstradjevičanskog maslinova ulja. Kod K_{270} došlo je do povećanja vrijednosti tijekom izlaganja uzoraka maslinova ulja višim temperaturama.

Tablicom 7 i grafikonom 5 prikazani su rezultati povezani s promjenama delta K ovisno o temperaturi i vremenu izlaganja ulja pojedinim temperaturama. Vrijednost delta K (ΔK) služi kao usporedna vrijednost u procjeni kvalitete maslinova ulja. Ekstradjevičansko maslinovo ulje najčešće ima vrijednost manju od 0,01. Mješavine različitih vrsta ulja dovode do velikih odstupanja u vrijednosti ΔK .¹⁶ Prema rezultatima zaključujemo da su svi uzorci i nakon tri dana skladištenja na

Tablica 7. Vrijednosti delta K (ΔK) na uzorcima ulja ispitanim kroz tri dana skladištenja na temperaturama od 30, 40 i 50 °C

	delta K									
	0. dan	1. dan			2. dan			3. dan		
	sobna temp. (°C)	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
uzorak 12	0.01	0.0014	-0.003	0.0029	0.0052	-0.0027	0.0014	0.0013	0.0027	0.0006
uzorak 29	0.01	0	0.0002	-0.0035	0.0027	-0.0017	-0.0031	0.0033	-0.0022	-0.0019
uzorak 33	0.01	0.0004	-0.0065	0.0041	-0.0068	-0.0014	0.0012	0.0002	-0.0047	0.0012
uzorak 38	0.01	-0.0031	-0.0003	-0.0022	-0.0044	-0.0047	0.0037	0.0002	-0.0009	-0.3858
uzorak 47	0.01	-0.0044	-0.0028	-0.0034	-0.0061	-0.0068	-0.0023	-0.0056	-0.0022	-0.0035
uzorak 52	0.01	-0.0034	-0.0001	-0.001	-0.003	0.0113	0.0008	0.0025	-0.0014	-0.0029



Grafikon 5. Prikaz vrijednosti delta K (ΔK)

30, 40, i 50 °C i dalje u granicama ekstradjevičanskog maslinova ulja.

Iz rezultata je razvidno da su svi uzorci ulja pri sobnim temperaturama ekstradjevičanska maslinova ulja. Povećanjem temperature i vremena izlaganja višim temperaturama vrijednosti se znatno mijenjaju, osobito kad je riječ o peroksidnom broju i slobodnim masnim kiselinama. Usporedimo li provedeno istraživanje s istraživanjem koje je provedeno u svrhu izrade završnog rada na sličnu temu, razvidno je da su rezultati u oba istraživanja vrlo slični ako se temelje na analizama prije zagrijavanja uzoraka, što ukazuje na činjenicu da su primijenjene metode u ovom istraživanju primjerene za analizu maslinova ulja.¹⁵

Zaključak

Na osnovi provedenog istraživanja možemo zaključiti da je duljina izlaganja maslinova ulja raznim temperaturnim režimima povezana s promjenama parametara kvalitete ulja, koji utječu i na promjenu senzoričkih svojstava ulja. Jednako tako, promjenom parametara kvalitete ulja dolazi do promjena povezanih s njegovom deklariranom kategorijom. Istraživanje je pokazalo da izlaganje ulja višim temperaturama ima utjecaja na promjenu svih istraživanih parametara kvalitete (peroksidni broj, kiselost, odnosno slobodne masne kiseline

izražene kao oleinska te K-broj). Kako bi maslinova ulja očuvala svoju kvalitetu što je moguće dulje te kako bi se osigurala zdravstvena ispravnost ulja, preporučuje se da se ulje ne izlaže visokim temperaturama, osobito ne temperaturama višima od 30 °C. Također je važno istaknuti da je potrebno izbjegavati izlaganje ulja direktno utjecaju sunca, što je čest slučaj kod prodaje maslinova ulja na tržnicama i sajmovima te na policama trgovina koje su izložene prirodnom svjetlu.

Zahvala

Rad je izrađen iz projekata koje je financiralo Zdravstveno veleučilište u Zagrebu.

Rad je izrađen kao dio projekata Centra za sigurnost i kvalitetu hrane (k.k. 01.1.1.02.0004) koje financira Europski regionalni fond za razvoj.

Zahvaljujemo profesorici Jasni Bošnjir, Sonji Serdar, Ivanu Beriću, Maji Budeč te svim djelatnicima Odjela za kemijske analize hrane i predmeta opće uporabe Nastavnog zavoda za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar” na njihovoj pomoći, vodstvu, strpljenju i susretljivosti. Iznimna nam je čast imati priliku učiti uz takve mentore.

Referencije

1. Barbarić S. Utjecaj proizvodnih uvjeta u vremena skladištenja na kvalitetu ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Levantinka [Diplomski rad]. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet; 2017. Dostupno na: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ktfst%3A393> (pristupljeno 15.4.2020.).
2. Uredba komisije (EEZ) br. 2569/91 od 11. srpnja 1991. o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize.
3. Kyriakidis BN, Dourou E. Effect of storage and dacus infection of olive fruits on the quality of the produced virgin olive oil. *Journal of Food Lipids*. 2002; 9: 47–55.
4. Gutierrez F, Perdiguero S, García JM, Castellano JM. Influence of Storage Temperature on Fruit Ripening and Olive Oil Quality. *J. Agric. Food Chem.* 1996; 44(1): 264–267.
5. Marinac-Andić I. Utjecaj zagrijavanja maslinovog ulja na sadržaj polifenolnih tvari [Diplomski rad]. Zagreb: Farmaceutsko-biokemijski fakultet u Zagrebu; 2016. Dostupno na: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/pharma%3A384> (pristupljeno 16.4.2020.).
6. Šušnjara M. Utjecaj temperature, vremena miješanja te vremena skladištenja na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja dobivenog iz plodova maslina sorte Oblica [Diplomski rad]. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet; 2017. Dostupno na: <https://repositorij.svkst.unist.hr/islandora/object/ktfst%3A392> (pristupljeno 16.4.2020.).
7. Aliakbarian B, Casazza AA, Perego P. Valorization of olive oil solid waste using high pressure–high temperature reactor. *Food Chemistry*. 2011; Vol. 128: 704–710.
8. Dobra M. Laboratorijska analiza maslinovog ulja [Diplomski rad]. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet; 2017. Dostupno na: <https://repositorij.ktf-split.hr/islandora/object/ktfst:375> (pristupljeno 15.4.2020.).
9. Pravilnik o uljima ploda i komine maslina. Narodne novine broj 7/09.
10. Gauta T. Kontrola kvalitete djevičanskog maslinovog ulja na području Zadarske županije [Diplomski rad]. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet; 2018. Dostupno na: <https://repositorij.unizg.hr/islandora/object/pbf%3A2934> (pristupljeno 18.4.2020.).
11. Benito M, Oria R, Sánchez-Gimeno AC. Characterization of the Olive Oil from Three Potentially Interesting Varieties from Aragon (Spain). *Food Science and Technology International* 2010; 16–523. Dostupno na: <https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fst.sagepub.com%2F> (pristupljeno 21.4.2020.).
12. Houshia OJ, Zaid O, Shqair H, Zaid M, Fashafsheh N, Bzoor R. Effect of Olive Oil Adulteration on Peroxide Value, Delta-K and on the Acidity Nabali-Baladi Olive Oil Quality. *Advances in Life Sciences* 2014; 4(5): 235–244.
13. Caponio F, Pasqualone A, Gomes T. Effects of conventional and microwave heating on the degradation of olive oil. *European Food Research and Technology* 2002; 215: 14–117.
14. Frega F, Mozzon M, Lercker G. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists* 1999; 76: 325–329.
15. Bešević T. Utvrđivanje kvalitete maslinovog ulja [Diplomski rad]. Zagreb: Zdravstveno veleučilište Zagreb; 2019. Dostupno na: <https://sveznalica.zvu.hr/islandora/object/zvu:3430> (pristupljeno 16.4.2020.).
16. Mrežna stranica: Olivenonkel; 2018. Dostupno na: <https://olivenonkel.de/en/analyse/> (pristupljeno 16.4.2020.).

RESEARCH ON THE IMPACT OF TEMPERATURE ON CHANGE IN OLIVE OIL QUALITY

¹ Paula Sliva
¹ Marinela Mandić
¹ Josipa Krković
¹ Jozica Raljević
¹ Anna Pierobon
² Sonja Serdar
² Jasna Bošnjir

¹ University of Applied Health Sciences Zagreb (students)

² Teaching Institute of Public Health Zagreb „A.Štampar“

talking about the total acid number and the peroxide number. That being said, it is extremely important the oil is kept in appropriate containers, those being small glass bottles, as well as moved from direct sunlight and therefore high temperatures.

Summary

Olive oil is a product of high quality and worth, presenting a basis for the Mediterranean diet, as well as other diets. The high quality of olive oil is not only achieved by the way it is produced, but also the way it is kept. Fact is that olive oil is frequently exposed to high temperatures and sunlight, which can influence its quality just the same with consumers, as with manufacturers and distributors. The aim of this paper is to simulate temperature regimes in a laboratory and measure the length of exposure of olive oil to those high temperatures, paying special attention to the total acid number of the oil, the oil quality parameters, such as the peroxide value, K – value, as well as change in structure of fatty acids, including change of sensory properties. Through analysis it was established that temperature and ways in which olive oil is being kept have significant effect on how the oil quality changes, especially when

Keywords: olive oil, temperature, peroxide value, structure of fatty acid, K – value
