

ULJARSTVO

ČASOPIS ZA INDUSTRIJU BILJNIH ULJA, MASTI I PROTEINA

Volumen 40.

Broj 1-2

Godina 2009.

Naučni radovi

Scientific papers

1. V. Aždajić, E. Dimić, R. Romanić, V. Marušić
USPOREDBA TEHNIČKO-TEHNOLOŠKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA
HIBRIDA SUNCOKRETA OLEINSKOG I LINOLNOG TIP
*Comparisson of technical-technological and mechanical properties of oleic
and linoleic type sunflower seed* 3
2. S. Čorbo, Đ. Đorđević
UTICAJ SKLADIŠTENJA NA SASTAV MASNIH
KISELINA, BOJU I ODRŽIVOST MASLINOVOG ULJA
Influence of storage conditions on fatty acids composition colour and stability of olive oil 9
3. E. Dimić, V. Vujasinović, R. Romanić, G. Parenta
PROMENA KVALITETA I BIOLOŠKI AKTIVNIH KOMPONENATA ULJA SEMENA TIKVE
GOLICE PRI TEMPERATURI OD 63±2°C U PERIODU OD 20 DANA
*Change of quality and biologically active components of pumpkin
seed oil at 63±2°C during a 20 days period* 17
4. Lj. Dokić, E. Dimić, R. Romanić, I. Nikolić
REOLOŠKO PONAŠANJE NAMAZA OD SEMENA TIKVE GOLICE
Rheological behaviour of hull-less pumpkin seed spread 25
5. N. Džinić, Lj. Petrović, M. Jokanović, V. Tomović, S. Sredanović, J. Lević, S. Savatić
UTICAJ ISHRANE BROJLERA IZOENERGETSKIM SMEŠAMA RAZLIČITOG
NIVOVA I IZVORA PROTEINA NA KVALITET TRUPA I MESA
*Effects of broiler isoenergetic diets, with different protein origin
and content, on carcasses and meat quality* 29
6. Y. Kaya, V. Kaya, M. Ustun Kaya, A. Semerci
OILSEED PRODUCTION AND PROCESSING OF TURKEY
Proizvodnja i prerada uljarica u Turskoj 37
7. Lj. Petrović, B. Šojić, A. Mandić, T. Tasić, N. Džinić, V. Tomović, S. Ivanović, S. Savatić
OKSIDATIVNE PROMENE NA LIPIDIMA SMRZNUTOG
SVINJSKOG MESA TOKOM SKLADIŠTENJA
Oxidative changes in lipids in frozen pork meat during storage 43
8. I. Radujko, B. Pajin, Z. Šereš, J. Jurić, D. Zarić, E. Hartig
UTICAJ NOVE GENERACIJE EMULGATORA NA TOPLOTNE I KRISTALIZACIONE
OSOBBINE NAMENSKIH MASTI ZA KONDITORSKE PROIZVODE
*The influence of new generation of emulsifiers on thermal and
crystallization characteristics of edible fat for confectionery products* 49
9. D. Zarić, B. Pajin, I. Radujko, E. Dimić
SOJINO MLEKO I PROTEINI U ISHRANI LJUDI
Soy milk and protein in human nutrition 53

Stručni radovi

Professional papers

1. O. Čurović, B. Berić
RAZVOJ INDUSTRIJE ULJA U SRBIJI PO ISTORIJSKIM PERIODIMA
Development of oil industry in Serbia during historical periods 61
2. S. Mitrović, E. Dimić, K. Grujin, S. Muc
NOV TEHNOLOŠKI POSTUPAK UKLANJANJA
VOSKOVA IZ ULJA U DIJAMANTU A.D.
New technological process of removing of waxes from the oil in Dijamant A.D. 67
3. L. Rajčić, V. Đurković
PEDESET GODINA INDUSTRIJSKOG
HIDROGENIRANJA JESTIVIH ULJA I MASTI
50 Years of industrial hydrogenation of edible oils and fats 73

Izdavač
Publisher

Tehnološki fakultet; Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo; DOO "Industrijsko bilje", Novi Sad
Faculty of Technology; Institute of Field and Vegetable Crops; "Industrial crops", Novi Sad

Savetodavni odbor
Advisory Board

Dr Etelka Dimić, akademik dr Dragan Škorić, dr Zoltan Zavargo, dr Sonja Đilas, dr Milica Hrustić, Sandra Međedović, dipl. ing., Gordana Cvetković, dipl. ing. Sonja Jovanov, dipl. ing., Slavko Zečević, dipl. ing., Slobodan Mitrović, dipl. ing., Zorica Belić, dipl. ing., Nada Grbić, dipl. ing., Bogoljub Vujčić, dipl. ing., Dušan Nikolić, dipl. ing.

Članovi Savetodavnog odbora iz inostranstva
Advisory Board Members from Abroad

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

Uređivački odbor
Editorial Board

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

Glavni i odgovorni urednik
Editor in Chief

Dr Etelka Dimić

Urednik
Co-Editor

Mr Olga Čurović

Tehnički urednik
Technical Editor

Vjera Vukša, dipl. ing.

Adresa redakcije
Editorial Board Address

**Tehnološki fakultet, Tehnologija biljnih ulja i proteina,
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Republika Srbija
Faculty of Technology, Vegetable oils and proteins technology,
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Republic of Serbia
Telefon: 021-485-37-00; Fax: 021-450-413; E-mail: edimic@uns.ac.rs**

Publikovanje časopisa finansijski je pomoglo Ministarstvo nauke Republike Srbije
Publishing of this journal is financially supported by Ministry of science of Republic of Serbia

Tiraž
Number of copies

150

Štampa
Print

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

USPOREDBA TEHNIČKO-TEHNOLOŠKIH I MEHANIČKIH SVOJSTAVA HIBRIDA SUNCOKRETA OLEINSKOG I LINOLNOG TIPRA

Vedran Aždajić, Etelka Dimić, Ranko Romanić, Vlatko Marušić

S oglednog polja Pančevo prikupljeni su uzorci 8 novih eksperimentalnih hibrida suncokreta oleinskog tipa te dva hibrida iz komercijalne proizvodnje, jedan oleinskog a drugi standardnog - linolnog tipa. Na njima je izvršeno ispitivanje tehničko-tehnoloških karakteristika, ali i mehaničkih svojstava. Uspoređivane su hektolitarske mase, udjeli ulja, odnos ljuskaljezgra ali i čvrstoće zrna te karakter ljuštenja. Zaključeno je da se hibridi međusobno razlikuju ne samo po svojstvima bitnim za definiranje uvjeta čišćenja i skladištenja, nego i po karakteru ljuštenja o kojemu u velikoj mjeri ovisi efikasnost cijedenja ali i kvaliteta ulja.

COMPARISON OF TECHNICAL-TECHNOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF OLEIC AND LINOLEIC TYPE SUNFLOWER SEED

8 new experimental sunflower hybrids of oleic type, and two hybrids from commercial production, one oleic and one standard - linoleic type have been collected from Pancevo field. The technical-technological and mechanical properties were investigated. Hectolitar mass, oil portions, kernellhull ratio, "hardness" and dehulling characteristic were compared. It was concluded that hybrids differ not only by properties important for defining storage and cleaning conditions, but also dehulling characteristic which affect pressing efficiency and quality of pressed oil as well.

UVOD

Zahvaljujući zalaganju oplemenjivača selekcioniran je veliki broj hibrida suncokreta visokog genetskog potencijala (1, 2). Razvoj je, osim u povećanju prinosa sjemena i ulja, usmjeren i prema povećanju otpornosti na bolesti (i onih koje su se počele pojavljivati), na povećanje čvrstoće stabljike itd. U novije vrijeme oplemenjivanje suncokreta usmjereno je prema razvoju hibrida s drugačijom kvalitetom ulja u smislu promjene sastava masnih kiselina i promjene odnosa izomernih oblika tokoferola u ulju (3). Trend oplemenjivanja u smjeru razvoja hibrida oleinskog tipa izražen je ne samo zbog prehrambenih nutricionističkih karakteristika te vrste ulja nego i zbog njegovih svojstava pogodnih za proizvodnju ulja za podmazivanje. Naime, zbog svoje termooksidativne stabilnosti oleinska

ulja mogu biti osnova za "biorazgradiva" maziva. Obzirom na dosadašnja istraživanja, u kojima je konstatirano da vrsta hibrida može utjecati na karakter cijedenja ulja (4, 5), potrebno je vršiti odgovarajuća ispitivanja koja bi mogla poslužiti za njihovu relativnu međusobnu usporedbu, ali i usporedbu s hibridima standardnog - linolnog tipa, najzastupljenijim u komercijalnoj proizvodnji. Cilj je pokušati utvrditi da li su se promjene odrazile i na tehničko-tehnološke karakteristike sjemena ali i na mehanička svojstva. Razlog je u tome što te karakteristike i svojstva mogu utjecati na efikasnost pojedinih faza prerade (čišćenje, frakcioniranje, sušenje, ljuštenje), zatim na cijedenje ali i na kvalitetu ulja, što se u konačnici odražava na racionalnost poslovanja Uljare.

MATERIJAL, METODE RADA I REZULTATI ISPITIVANJA

S demo polja Pančevo prikupljeni su uzorci sjemena 8 novih eksperimentalnih hibrida

Vedran Aždajić, Đuro Đaković, Slavonski Brod
Etelka Dimić, Ranko Romanić, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Vlatko Marušić, Strojarski fakultet, Slavonski Brod

oleinskog tipa, zatim jednog komercijalnog hibrida istog tipa iz redovnog uzgoja, te sjeme hibrida standardnog – linolnog tipa veoma zastupljenog u redovnom uzgoju. Na uzorcima sjemena ispitan je i pojedinačni udjel svih masnih kiselina, ali će u ovome radu biti prikazani samo rezultati oleinske (C 18:1) i linolne kiseline (C 18:2). Svi su hibridi sijani u isto vrijeme i tretirani istim sredstvima, u istim vremenskim uvjetima. Tako je ostvarena mogućnost njihove usporedbe uz izbjegavanje utjecaja kriterija lokaliteta odnosno mogućí utjecaj vrste tla i mikroklimatskih faktora. Ispitivanje tehničko-tehnoloških karakteristika izvršeno je u laboratorijima Tehnologije biljnih ulja i proteina Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu. Rezultati tih ispitivanja prikazani su u tablicama 1 i 2. Ispitivanje mehaničkih svojstava i karaktera ljuštenja sjemena hibrida izvršena su u Laboratorijima Zavoda za materijale Strojarskog fakulteta u Slavonskom Brodu. Sjeme svakog hibrida je razvrstano po

frakcijama, a nakon vaganja izračunat je maseni udjel pojedinih frakcija. Razvrstavanje sjemena po frakcijama vršeno je pomoću sita veličine kvadratnog otvora: 5; 4; 3,15 i 2,5 mm. Nakon toga slučajnim izborom od svake frakcije uzeto je po 20 zrna te je izvršeno mjerenje "čvrstoće" svakog zrna. Mjerenje je izvršeno tlačnim opterećivanjem zrna po debljini, ručnim pokretanjem vretena mikrokidalice kako bi se čuo karakterističan "prasak" u trenutku kad dođe do pucanja ljuske. U tablici 3 prikazani su udjeli frakcija, rezultati izmjerenih "čvrstoća" slučajnim izborom uzetog sjemenja na kojemu je zatim (nakon mjerenja čvrstoće) određen karakter ljuštenja hibrida.

Obzirom na to da je glavni nositelj abrazivnih svojstava suncokreta njegova ljuska, izvršeno je određivanje udjela SiO₂ u ljusci ispitivanih hibrida (6). Utvrđeno je da se udjel SiO₂ kreće u rasponu od 2,9 do 3,15%, odnosno da se ne uočavaju značajnije razlike među hibridima.

Tabela 1. Tehničko-tehnološke karakteristike sjemena
Table 1. Technical-technological characteristics of sunflower seeds

N.o.	Hibrid Hybrid NS-H-	Litarska masa kg/dm ³ Litre mass	Masa* 1000 zrna, g Mass 1000 seeds	Specifična masa g/cm ³ Spec. mass	Odnos ljuska / jezgro, % Hull/kernel ratio	Udeo MK** u ulju, %	
						Oleic	Linoleic
1	OL-1	0,47	$\frac{31,42}{29,90}$	0,83	$\frac{27,1}{72,9}$	88,20	5,30
2	OL-2	0,44	$\frac{58,44}{55,73}$	0,71	$\frac{24,2}{75,8}$	89,40	5,00
3	2072	0,45	$\frac{50,28}{48,11}$	0,72	$\frac{22,9}{77,1}$	77,80	15,30
4	2073	0,45	$\frac{50,36}{48,08}$	0,74	$\frac{24,5}{75,5}$	46,30	44,80
5	2033	0,45	$\frac{52,06}{44,06}$	0,73	$\frac{24,5}{75,9}$	83,70	9,60
6	2034	0,43	$\frac{61,21}{58,53}$	0,69	$\frac{21,8}{78,2}$	74,80	17,30
7	2075	0,42	$\frac{60,14}{57,18}$	0,68	$\frac{29,8}{70,2}$	40,30	50,60
8	2076	0,39	$\frac{64,62}{61,63}$	0,64	$\frac{23,4}{76,6}$	67,00	25,30
9	OLIVKO	0,41	$\frac{45,05}{43,24}$	0,68	$\frac{28,8}{71,2}$	74,82	15,06
10	45	0,39	$\frac{48,43}{46,90}$	0,66	$\frac{24,0}{76,0}$	21,32	67,61

* U brojniku: podaci za vlažno sjeme

U nazivniku: podaci za apsolutno suho sjeme

**Masne kiseline (oleinska i linolna), ostatak do 100% otpada na ostale MK

Tabela 2. Udjel vlage i ulja u hibridima i debljina ljuske
Table 2. Portion of moisture and oil and hull thickness in hybrids

N.o.	Hibrid Hybrid NS-H-	Vlaga % Moisture	Udeo ulja / Oil portion, %			Debljina ljuske mm Hull thickness
			U semenu (tel quel) In seeds	U semenu (SM) In seeds (DM)	U jezgru (tel quel) In core	
1	OL-1	4,85	56,68	59,57	77,75	0,165
2	OL-2	4,64	53,42	56,02	70,47	0,295
3	2072	4,32	58,52	61,16	75,90	0,265
4	2073	4,53	56,02	58,68	74,20	0,280
5	2033	4,69	58,55	61,43	77,14	0,270
6	2034	4,37	58,44	61,11	74,73	0,290
7	2075	4,92	51,57	52,24	73,46	0,420
8	2076	4,62	54,26	56,89	70,84	0,325
9	OLIVKO	4,01	54,19	56,45	76,11	0,280
10	45	4,15	49,82	51,98	65,55	0,275

Tabela 3. Maseni udjel frakcija, čvrstoća i karakter ljuštenja ispitivanih hibrida
Table 3. Mass portion of fractions, "hardness" and dehulling characteristic of tested hybrids

Hibrid Hybrid NS-H-	Frakcije mm Fractions	Maseni udeo frakcija *, % Mass portion of fraction	Čvrstoća** kg "Hardness"	Karakter ljuštenja Dehulling characteristic, %		
				Tip 1	Tip 2	Tip 3
OL-1	3,15	55,6	5,5/5,5	10	30	60
	2,5	44,4	5,0/4,4	5	30	65
OL-2	5	6,5	6,5/7,5	60	20	20
	4	43,1	6,0/7,1	55	25	20
	3,15	485	6,0/5,6	30	35	35
2072	5	3,7	3,5/3,0	80	20	0
	4	35,3	6,1/8,7	25	25	50
	3,15	56,0	5,9/6,0	10	25	65
2073	5	2,7	N/A	-	-	-
	4	34,8	4,7/5,0	35	35	30
	3,15	60,2	5,2/5,7	10	35	55
2033	5	3,7	4,2/3,3	45	35	20
	4	39,2	5,2/5,8	20	35	45
	3,15	54,8	5,7/6,0	10	30	60
2034	5	9,0	3,8/2,0	65	20	15
	4	45,3	6,1/6,5	70	20	10
	3,15	44,0	5,9/6,2	10	25	65
2075	5	3,9	6,9/7,9	60	30	10
	4	43,4	6,4/7,3	35	35	30
	3,15	52,7	6,7/7,0	60	25	15
2076	5	14,9	3,4/3,0	75	20	5
	4	58,2	5,7/7,4	50	30	20
	3,15	26,9	5,8/6,5	35	45	20
OLIVKO	4	27,8	2,2/2,5	50	20	30
	3,15	72,2	4,6/4,4	40	45	15
45	5	4,4	2,1/3,0	85	15	0
	4	45,0	2,4/3,3	55	30	15
	3,15	50,6	5,4/4,7	25	65	10

*Razlika do 100% otpada na male udjele frakcija 5 i 2,5 mm (ispod 2%)

** Napomena: U brojniku su najčešće izmjerene vrijednosti. U nazivniku su srednje vrijednosti svih 20 zrna

Tip ljuštenja razvrstan je po slijedećim svojstvima sjemena hibrida:

Tip 1 - Ljuska se lako odvaja i ne lomi se, a jezgra je uglavnom cijela,

Tip 2 - Ljuska se teže odvaja, a jezgra se drobi u komade i djelomično mrvli,

Tip 3 - Jezgra ostaje "zalijepljena" s ljuskom i mrvli se.

ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

Obzirom na to da su uzorci sjemena s demo polja istovremeno uzeti, da su svi hibridi tretirani istim sredstvima pod istim klimatskim uvjetima nakon kontroliranih agrotehničkih mjera, te da su uzorci sjemena prije ispitivanja "skladišteni" u istim uvjetima, a ispitivanja su uvijek provedena u kontrolirano istim laboratorijskim uvjetima, postignuta je mogućnost međusobne relativne usporedbe rezultata ispitivanja.

Usporedbom tehničko-tehnoloških karakteristika može se zaključiti da se:

- udjel ulja u ulaznom sjemenu novih eksperimentalnih hibrida oleinskog tipa kreće u rasponu od ~ 51,6% (OL-2075) do ~ 58,5% (OL-2034; OL-2072; OL 2075), pri čemu je udjel ulja u OLIVKU ~54% a u komercijalnom oleinskom tipu NS-H-45 ~ 50% uz udjel vlage ~ 4%,
- litarska masa novih eksperimentalnih hibrida oleinskog tipa kretala se od ~0,4 kg/dm³ (OL-2076) do 0,47 kg/dm³ kod OL-01, a slični odnosi vrijede i za specifičnu masu (g/cm³),
- kako su kod hibrida OL-01 izmjerene najmanje debljine ljuske (0,165 mm) to je i logično da je njegova specifična masa (0,83 g/mm³) najveća. Kod hibrida OL-2076 koji imaju najdeblju ljusku (0,325 mm i 0,42 mm) specifična masa je najmanja, i iznosi 0,64 g/cm³ kod OL-2076 odnosno 0,68 kod OL-2075,
- komercijalni hibridi OLIVKO i NS-H-45 se međusobno ne razlikuju bitno niti po debljini ljuske (~0,28 mm) niti po specifičnoj masi (0,68 odnosno 0,66 g/cm³),
- prema veličini zrna kod većine hibrida utvrđena je prisutnost tek do 5% frakcije 5 mm, osim kod OL-2034 (~10%) a najviše kod OL-2076 (~ 15%),
- najsitnije sjeme imao je novi eksperimentalni hibrid OL-01 (~ 56% frakcije 3,25 mm i ~ 44% frakcije 2,5 mm). Najkrupnije sjeme imao je hibrid OL-2076 (~ 15% frakcije 5; ~ 58% frakcije 4 i ~ 27% frakcije 3,25). Kod ostalih hibrida odnos udjela frakcija 4 / 3,25 kreće se od ~1:1 do ~ 1:1,5. Npr. kod OL-2073 ima 60% frakcije 3,15 i 35% frakcije 4 mm, pa čak do ~

1:2,3 kod OLIVKA (~ 72% 3,25 / 28% frakcije 4 mm),

- po vrijednostima izmjerenih čvrstoća može se zaključiti da su na komercijalnim hibridima izmjerene najniže vrijednosti, od 2,5 do 4,6 kg kod OLIVKA odnosno do ~5,5 kg kod NS-H-45. Kod novih eksperimentalnih hibrida izmjerene vrijednosti kreću od ~ 5 pa do 6 kg, osim kod hibrida H-OL-02 i H-OL 2075 gdje se čvrstoće kreću od 6 do 7 kg,
- po karakteru ljuštenja može se konstatirati da se komercijalni hibridi OLIVKO i NS-H-45 dosta dobro ljušte (imaju visoke udjele zrna Tip 1 i Tip 2), da slično vrijedi za nove eksperimentalne hibride H-2076, H-2075, H-OL-2. Loše se ljušte hibridi H-2073 (Tip 3: 30 ÷ 55%); H-2034 (Tip 3 10 ÷ 65%), a jako loše H-OL-1 (Tip 3 ~ 60 ÷ 65%); H-2072 (Tip 3 50 ÷ 65%) i H-2033 (Tip 3 od 45 do 60%),
- ispitivanjem udjela abraziva SiO₂ u ljusci utvrđeno je da među hibridima ne postoje značajnije razlike.

ZAKLJUČAK I DISKUSIJA

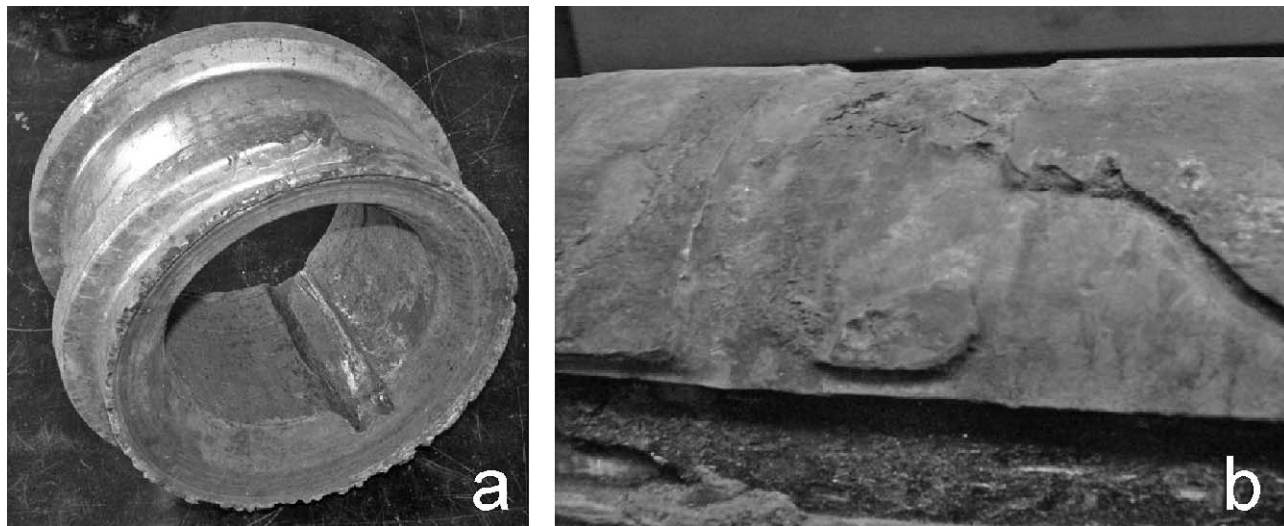
U kontekstu rezultata ispitivanja udjela SiO₂ u ljusci, pri čemu je utvrđeno da se hibridi ne razlikuju po udjelu abraziva (SiO₂ je vezan s n H₂O u opel silikat) do posebnog izražaja dolaze razlike u karakteru ljuštenja utvrđene među hibridima. Za "normalno" cijeđenje dovoljno je da mlivo sadrži 10 ÷ 12% ljuske. U uljarama se u pravilu vrši redovita kontrola kvalitete ljuštenja. S tog stajališta povećani udjel ljuske na neki način smanjuje iskorištenje instaliranog kapaciteta preše. Bitno je istaći da povećani udjel ljuske nosi i veći udjel "abraziva" a to doprinosi intenzivnijem trošenju radnih dijelova preše (noževa, cjedilne korpe i segmenata pužnice). Ponekad se dijelovi preše "odjednom i prebrzo" istroše, što se manifestira naglim porastom količine čestica mliva u iscjeđenom ulju, odnosno povećanjem udjela ulja preostalog u pogači. Razloge tome je moguće potražiti (i) u tome da je u preradu dospio hibrid koji se teško (loše) ljušti. U tom slučaju povećana količina abraziva može dovesti do porasta intenziteta trošenja noževa, pri čemu kroz povećane zazor između istrošenih noževa prolaze i veće količine čestica mliva. Iz istog razloga se troši i pužna zavojnica, opada pritisak u preši i remeti se trajektorija gibanja pa poraste ostatak ulja u pogači.

Primjer "abnormalno" istrošenog segmenta pužnice prikazan je na slici 1a.

Pojavljivanje "abnormalnog" trošenja, u zatvorenom vizualno nedostupnom tribosustavu

u kojemu je otežano praćenje stupnja istrošenja radnih dijelova, može prouzročiti i "katastrofalno" trošenje. U literaturi (7) se pod katastrofalnim trošenjem podrazumijeva ono trošenje koje ne samo da nastupi u neočekivano kratkom periodu nego rezultira i oštećivanjem i drugih dijelova tribosustava, dijelova koji se u uvjetima normalnog trošenja inače ne bi oštećivali. Primjer za takav vid trošenja je oštećivanje jarmova

cjedila i vratila pužnih preša novije konstrukcijske izvedbe, velikog kapaciteta (preko 100 tona /dan uljnog sjemenja). Fotografijom na slici 1b prikazan je detalj oštećenja kaskadnog vratila promjera od $\varnothing 151,8$ do $\varnothing 160$ mm, ukupne dužine ~ 4500 mm. Vratilo je katastrofalno oštećeno na mjestima abnormalno istrošenih segmenata pužnice (i pužnih i konusnih).



Slika 1. Primjeri "abnormalno" i "katastrofalno" istrošenih dijelova preše

a) pužni segment; b) vratilo pužne preše

Figure 1. Examples of "abnormal" and "disaster" wear out of worm gear segments

a) worm gear segments; b) worm press stem

Prema pravilniku o kvaliteti, nerafinisano ulje mora biti prijatnog okusa i mirisa svojstvenog sirovini, bez stranog mirisa i bez okusa na užeglo. Delikatesno ulje ima raskošnu aromu, veoma prijatan okus i miris (senzorska svojstva). Neprijatan, gorak okus i miris (8) nesvojstven izvornoj sirovini, npr. zbog niskog sadržaja slobodnih masnih kiselina, može biti posljedica starog, nedovoljno očišćenog i neoljuštenog sjemenja (9). Nažalost, loša aroma, gorčina i/ili opor okus ne mogu se tijekom vremena (čuvanja i bez obzira na uvjete skladištenja) ukloniti, dapače, samo se mogu pogoršati. Kako je istraživanjima (9) utvrđeno da senzorska svojstva ovise o kvaliteti i starosti sjemenja, vrsti hibrida, stupnju čišćenja od primjesa, kvaliteti ljuštenja (10) ali i kondicioniranju mliva prije prešanja, to je jasno da s nutritivnog stajališta rezultati istraživanja tehničko-tehnoloških i mehaničkih svojstava selekcioniranih hibrida imaju svoje značajno mjesto. S ekonomskog stajališta, obzirom na dosta izraženu podložnost ulja nepoželjnim promjenama tijekom vremena (manifestiranu pojavom npr. karbonilnih spojeva, peroksida i polimera), kao moguće područje

primjene ostaju biorazgradiva maziva ali i biodizel. Ta mogućnost je sve perspektivnija, pogotovo u kontekstu obveza o smanjenju udjela fosilnih goriva na račun povećanja proizvodnje i potrošnje biorazgradivih (do 2015. EZ diktira povećavanje učešće biodizela u ukupnoj potrošnji goriva). Rezultati ispitivanja izvršenih u ovome radu ukazuju na visoke udjele oleinske kiseline u novim hibridima. S nutricionističkog gledišta perspektiva njihove primjene je veoma velika. Neki od čimbenika koji će utjecati na zastupljenost na sjetvenim površinama su otpornost na bolesti ali i prinos ulja. S tehnološkog stajališta, rezultati ispitivanja udjela abraziva ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) sadržanog u ljusci, ne ukazuju na značajnije razlike među hibridima. S ekonomskog stajališta, obzirom na ovisnost efikasnosti cijedenja ulja (i) o čvrstoći zrna, odnosno o karakteru ljuštenja sjemenja, rezultati ispitivanja ukazuju na postojanje određenih razlika, kako među hibridima oleinskog tipa tako i u odnosu na hibride linolnog tipa. O tim je saznanjima preporučljivo voditi računa kod nastavka veoma zahtjevnog rada na selekciji novih hibrida, ali i definiranju (prilagodbi) parametara i uvjeta

pripreme sjemena za prešanje, kao i izbora tehničko-tehnoloških karakteristika potrebne opreme

LITERATURA

1. Škorić, D., Dostignuća i daljnji pravci u oplemenjivanju suncokreta, Poglavlje u monografiji: Suncokret, pp. 285-392, Nolit, Beograd, 1988.
2. Dimić, E., Bogdan, V., Sotin, M., Promene kvalitativnih svojstava semena domaćih hibrida suncokreta, 42. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 47-51, Herceg Novi, 2001.
3. Dimić, E., Škorić, D., Romanić, R., Jocić, S., Kvalitet i tehničko-tehnološke karakteristike semena oleinskog suncokreta, Uljarstvo, 34 (1-2): 45-50 (2003).
4. Marušić, V., Štrucelj, D., Ivandić, Ž., Povećanje učinkovitosti procesa prerade sjemena suncokreta primjenom novih postupaka zaštite za smanjenje intenziteta trošenja dijelova pužnih preša. // Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske. 53 (9): 393-400 (2003).
5. Marušić, V., Ivandić, Ž., Štrucelj, D., Tribološki gubici u uljari u ovisnosti o zaštiti dijelova preša od trošenja i čvrstoći sjemena nekih hibrida suncokreta. Uljarstvo 35 (1-2): 25-30 (2004).
6. Šoljić, Z. Kvalitativna kemijska analiza anorganskih spojeva; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Croatia, 2003.
7. Marušić, V., Tribologija u teoriji i praksi, Strojarski fakultet Slavonski Brod, ISBN 978-953-6048-44-1, Slavonski Brod, 2008.
8. Dimić, E., Turkulov, J., Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, pp. 57-58, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
9. Dimić, E., Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, ISBN 86-80995-51-7, Novi Sad, 2005.
10. Mezei, I.; Hartig, E.; Manojlović, Z., Gubici u toku ljuštenja suncokreta, 31. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 184-192, 1991.

UTICAJ SKLADIŠTENJA NA SASTAV MASNIH KISELINA, BOJU I ODRŽIVOST MASLINOVOG ULJA

Selma Čorbo, Đani Đorđević

Proizvodnja i potrošnja maslinovog ulja u svijetu je u stalnom porastu zbog njegovih dobro poznatih prednosti u odnosu na druga biljna ulja. Pored načina ekstrakcije ulja, uslovi skladištenja imaju veliki uticaj na kvalitet ulja. Cilj istraživanja bio je da se ispita kvalitet i održivost tri vrste maslinovog ulja prisutne na tržištu Bosne i Hercegovine. Tokom tri mjeseca skladištenja, na svjetlu i u tami, na svim uzorcima rađene su sljedeće hemijske analize: identifikacija sastava masnih kiselina, određivanje fenola, hlorofila, karotenoida, vrijednost peroksidnog broja i sadržaj slobodnih masnih kiselina. Rezultati istraživanja pokazali su da svi ispitivani uzorci maslinovog ulja nisu ispunili Pravilnikom propisane norme, bez obzira u kakvim je uslovima ulje čuvano.

Ključne riječi: maslinovo ulje, sastav masnih kiselina, fenoli, hlorofil, karotenoidi, peroksidni broj, slobodne masne kiseline

INFLUENCE OF STORAGE CONDITIONS ON FATTY ACIDS COMPOSITION, COLOUR AND STABILITY OF OLIVE OIL

Production and consumption of olive oil are increasing continuously every year, due to its well known benefits in comparison with other edible plant oils. Beside the type of extraction, the storage conditions have significant influence on quality of oil. This study presents the investigation of quality and influence of storage conditions on three types of olive oil found at the market from Bosnia and Herzegovina. The aim of this study was to track changes in quality of oil during three month storage, in the light and in the dark, analyzing the fatty acid composition, content of phenolic compounds, content of chlorophyll and carotenoids, peroxide value and content of free fatty acids. The results show that the composition of investigated olive oil samples did not fulfill regulations, regardless what kind of storage they were kept in.

Key words: olive oil, fatty acids composition, phenolic compounds, chlorophyll, carotenoids, peroxide value, free fatty acids

UVOD

Maslina (*Olea europea sativa*), pripada porodici *Oleaceae*. Historijski podaci ukazuju da je stablo masline kultivirano na Kreti još prije 5500 godina. Maslina je uvijek predstavljala simbol obilja, slave i mira, a njene grančice sa listovima služile su za krunisanje pobjednika u prijateljskim igrama i krvavim ratovima (1, 2). Potrošnja maslinovog ulja u cijelom svijetu je u stalnom porastu, prvenstveno zbog bolje informiranosti ljudi o prednostima korištenja maslinovog ulja u odnosu na druga biljna ulja. Do promjene navika potrošača došlo je zbog sve veće potražnje za hranom koji u sebi objedinjuje prijatan okus i

nutricionistička svojstva (3). Neke od prednosti korištenja maslinovog ulja su smanjeni rizik od kardiovaskularnih i kancerogenih oboljenja.

Tokom posljednjih par dekada urađena su mnoga istraživanja kvalitete i stabilnosti djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja dobijenog različitim tehnološkim procesima (3, 4, 5). Hemijski sastav maslinovog ulja obuhvata glavne i sporedne komponente. Glavne komponente čine esteri masnih kiselina i glicerola, koji predstavljaju 98% ukupne težine ulja. Sporedne komponente čine alifatski i triterpenski alkoholi, kao i steroli. Glavni antioksidanti u maslinovom ulju su karotenoidi i fenoli (6, 7, 8).

Do sada nisu rađena istraživanja kod ekstra djevičanskog, djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja na navedenim parametrima, kako bi se prvenstveno ispitalo porijeklo i kvalitet ulja koje

Dr Selma Čorbo, vanr. prof., mr Đani Đorđević, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, 71000 Sarajevo, Zmaja od Bosne 8
e-mail:s.corbo@ppf.unsa.ba

je prisutno na tržištu Bosne i Hercegovine, a sve u cilju zaštite potrošača koji ga primjenjuju u ishrani. Ovo istraživanje predstavlja ispitivanje kvaliteta i uticaj različitih načina skladištenja maslinovog ulja na našem tržištu.

MATERIJAL I METODE

U izradi ovog rada, za materijal su korištene tri vrste maslinovog ulja (ekstra djevičansko,

rafinisano i miješano maslinovo ulje). Prije vršenja analiza uzorci su razdijeljeni u tamne boce. Od ukupnog broja uzoraka (18), devet uzoraka čuvano je na dnevnom svjetlu (+18°C), a drugih devet u tami (+5°C, hladna i mračna prostorija). U navedenim uslovima uzorci su čuvani 90 dana do momenta vršenja analiza. Oznake uzoraka u zavisnosti od uslova čuvanja date su u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake uzoraka u zavisnosti od uslova čuvanja
Table 1. Investigated olive oil samples

Vrsta maslinovog ulja Type of olive oil	Zemlja porijekla Country of origin	Uslovi čuvanja / Storage conditions	
		Svjetlo (+18°C) Daylight	Tama (+5°C) Dark
Ekstra djevičansko Virgin olive oil	Hrvatska	1a1	1a2
	Italija	1b1	1b2
	Hrvatska	1c1	1c2
Rafinisano Refined olive oil	Španija	2a1	2a2
	Španija	2b1	2b2
	Italija	2c1	2c2
Miješano Mixed olive oil	Italija	3a1	3a2
	Italija	3b1	3b2
	Španija	3c1	3c2

GC-MS Određivanje sastava masnih kiselina

Sasatav masnih kiselina određen je gasnom hromatografijom njihovih metil estera. Priprema uzoraka rađena je uz prethodnu saponifikaciju i esterifikaciju masnih kiselina. Za razdvajanje metil estera korištena je kolona HP – 5,5% fenil – metil – siloksan, 27,11 m x 0,25 mm na gasnom hromatografu Hewlett – Packard 6890 II, sa selektivnim masenim detektorom (MSD) 6890 II, uz korišćenje helijuma kao gas nosača (10).

Određivanje fenola

Ukupni hidrofilni fenoli ekstrahovani su sa rastvorom metanola i vode, 80:20. Ukupni sadržaj fenola u uzorcima određen je spektrofotometrijski prema Folin-Ciocalteu metodi (9). Količina uzorka od 0,25 ml pomiješana je sa 0,50 ml Folin-Ciocalteu reagensa i sa 3,75 ml 20% Na₂CO₃ rastvorom. Uzorak je razblažen sa 25 ml vode. Nakon 2 sata inkubacije, apsorbanca svih uzoraka mjerena je na 765 nm koristeći Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS. Ukupna količina fenola izmjerena je pomoću baždarne krive galne kiseline.

Određivanje hlorofila i karotenoida

Određivanje hlorofila i karotenoida izmjereno je na 670 nm i 470 nm, na spektrofotometru

Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS (11,12). Svaki uzorak maslinovog ulja rastvoren je sa cikloheksanom.

Peroksidni broj – Pbr (mmol O₂/kg) određen je metodom po Wheeler-u (18).

Slobodne masne kiseline – SMK (% oleinske) određene su metodom titracije (9).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 2. date su vrijednosti pojedinačnih i ukupnih nezasićenih i zasićenih masnih kiselina za sve ispitivane uzorke maslinovog ulja, nakon skladištenja 90 dana na svjetlu i u tami.

U grupi nezasićenih masnih kiselina kod svih uzoraka najzastupljenija je oleinska kiselina (44,49 - 69,09%), zatim linolna (2,85 - 10,59%), dok su znatno manje prisutne linolenska (0,84 - 8,31%), palmitoleinska (0,23 - 1,69%) i eikozenska (0,43 - 0,87%). Ukupne vrijednosti za sve ispitivane uzorke kretale su se od najniže 49,16% kod uzorka 1b do najviše kod uzorka 3b (82,56%).

Ukupne nezasićene masne kiseline su više zastupljene u odnosu na zasićene, i to u prosjeku za 53,35%.

Tabela 2. Sastav masnih kiselina
Table 2. Composition of fatty acids

Masne kiseline Fatty acids	Uzorci / Samples								
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	3c
16:1	0,97	0,25	1,08	1,11	0,94	0,87	1,69	0,83	0,23
18:1	65,77	44,49	69,09	68,44	66,78	62,05	61,36	68,23	66,36
18:2	4,54	2,85	3,07	5,64	9,97	6,27	8,75	9,33	10,59
18:3	4,23	0,91	4,00	5,11	3,78	8,31	0,84	3,74	3,22
20:1	0,87	0,66	0,70	0,70	0,60	0,62	0,68	0,43	0,68
Nezasićene (Σ) Unsaturated	76,38	49,16	77,94	81,0	82,07	78,12	73,32	82,56	81,08
14:0	0,12	0,54	0,13	0,15	0,15	0,10	0,03	0,04	0,45
16:0	16,78	7,61	17,26	14,66	14,28	14,7	18,68	13,79	12,10
18:0	3,21	4,15	2,87	3,15	1,93	2,55	2,44	1,63	2,48
20:0	0,24	13,78	0,28	-	0,19	0,91	0,84	0,27	0,55
22:0	0,25	19,67	0,41	0,15	0,24	2,28	3,40	-	0,99
24:0	0,06	0,10	0,06	0,11	0,06	0,07	0,04	0,55	-
Zasićene(Σ) Saturated	20,66	45,85	21,01	18,22	16,85	20,61	25,43	16,28	16,57

Prisustvo oleinske kiseline u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja iznosilo je od 44,49% do 69,09%. Prema rezultatima (17) oleinska kiseline kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja imala je veću vrijednost (69,9% - 78,9%), što znači da su naši rezultati pokazivali znatno niže vrijednosti za 18,11%.

Sadržaj linolne kiseline u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja se kretala od 2,85% do 4,54%. Prema navodima (17) prisustvo linolne kiseline kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja iznosila je od 4,0% do 11,5%, a naše vrijednosti su bile znatno više i to za 9,4%.

Sadržaj linolenske kiseline u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja iznosio je od 0,91% do 4,23%. Naši rezultati su pokazivali znatno veće vrijednosti (3,72%) u odnosu na rezultate autora (17) (0,5 - 0,9%).

Na osnovu dobivenih rezultata ukupnih i pojedinačnih nezasićenih i zasićenih masnih kiselina, može se konstatovati da se jedino kod uzorka 1b ne radi o ekstra djevičanskom maslinovom ulju kako je navedeno na deklaraciji, već da je to mješavina ekstra djevičanskog ili nekog drugog biljnog ulja. Razlika između ukupnih nezasićenih i zasićenih masnih kiselina je neznatna, što znači da su nezasićene masne kiseline bile više prisutne za 3,31% u odnosu na zasićene.

Kod ostalih ispitivanih uzoraka odnosi ukupnih nezasićenih i zasićenih masnih kiselina kretali su se u okviru odgovarajućih standarda.

Od zasićenih masnih kiselina kod svih uzoraka najzastupljenije su palmitinska (7,61 - 18,68%) i stearinska (1,63 - 4,15%), zatim behenska kiselina (0,15 - 19,67%) i arahinska kiselina (0,19 - 13,78%). Sve ostale zasićene kiseline su znatno manje prisutne kao što su miristinska (0,03 - 0,54%) i lignocerinska (0,04 - 0,55%).

Ukupne zasićene masne kiseline kretale su se od najniže vrijednosti (16,28%) kod uzorka 3b do najviše (45,85%) kod uzorka 1b.

Prisustvo palmitinske kiseline kod svih uzoraka ekstra djevičanskog maslinovog ulja, prema našim rezultatima iznosilo je od 7,61% do 17,26%. Prema rezultatima (17), ekstra djevičansko maslinovo ulje dobivenog od različitih kultivara sa područja Južnog Tunisa sadrži od 8,7% do 16,11% palmitinske kiseline.

Stearinska kiselina kod uzorka ekstra djevičanskog maslinovog ulja iznosila je od 2,87% do 4,15%. Prema navodima (17) sadržaj stearinske kiseline iznosio je od 1,6% do 3,4% i bile su u graničnim vrijednostima naših rezultata.

Rezultati određivanja **hlorofila A i B, karotenoide i fenola** maslinovog ulja nakon skladištenja (90 dana) dati su u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj hlorofila A i B, karotenoida i fenola maslinovog ulja nakon skladištenja (90 dana skladištenja u različitim uslovima)

Table 3. The total content of chlorophylls, carotenoids, and phenolic compounds in samples of olive oil after storage (90 days of storage under different conditions)

Uzorci Samples	Hlorofil A Chlorophyll A (mg/kg)	Hlorofil B Chlorophyll B (mg/kg)	Karotenoidi Carotenoids (mg/kg)	Fenoli (%) Phenolic com- pounds
1a1	91,7	42,1	27,2	0,26
1b1	97,4	49,4	33,5	0,29
1c1	110,4	52,3	34,8	0,66
1a2	103,6	45,3	29,7	0,76
1b2	112,3	57,9	39,2	0,42
1c2	91,9	39,5	26,7	0,28
2a1	53,2	25,0	12,2	0,27
2b1	34,9	15,5	7,2	0,44
2c1	32,3	13,9	6,1	0,41
2a2	66,7	32,0	16,0	0,57
2b2	52,7	23,8	11,2	0,28
2c2	48,3	22,9	11,1	0,35
3a1	18,2	9,5	5,5	0,50
3b1	103,2	50,0	23,3	0,47
3c1	32,5	14,9	7,2	0,46
3a2	21,0	11,0	6,1	0,17
3b2	21,0	11,0	26,0	0,37
3c2	38,9	17,7	8,4	0,39

Boja ulja određena je na osnovu sadržaja hlorofila i karotenoida. Najveći sadržaj hlorofila A imao je uzorak ekstra djevičanskog maslinovog ulja 1b2 (112,3 mg/kg), a najmanji uzorak rafinisanog maslinovog ulja 3a1 (18,2 mg/kg). Uzorci maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su manji sadržaj hlorofila A (8,3%) u odnosu na uzorke čuvane u tami. Uzorci 1c1 i 3b1 imali su veći sadržaj hlorofila A u odnosu na iste uzorke čuvane u tami. Među uzorcima rafinisanog maslinovog ulja najveći sadržaj hlorofila A imao je uzorak 2a2 (66,7 mg/kg), a najmanji uzorak 2c1 (32,3 mg/kg). Uzorci rafinisanog maslinovog ulja čuvani u tami imali su za 47,3% veći sadržaj hlorofila A u odnosu na uzorke čuvane na svjetlu. Uzorak 3b1 (103,19 mg/kg) imao je najveći sadržaj hlorofila A među uzorcima miješanog maslinovog ulja. Najmanji sadržaj hlorofila A imao je uzorak 3a1 (18,16 mg/kg). Uzorci 3a1 i 3c1, čuvani na svjetlu, imali su manji sadržaj hlorofila A u odnosu na uzorke čuvane u tami. Uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 73,4% veći sadržaj hlorofila A u odnosu na iste uzorke čuvane u tami.

Najveći sadržaj hlorofila B imao je uzorak 1b2 (57,89 mg/kg), a najmanji uzorak 3a1 (9,45 mg/kg). Svi uzorci maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su manje prisustvo hlorofila B od istih uzoraka čuvanih u tami. Uzorci 1c1 i 3b1 čuvani na svjetlu, imali su veći sadržaj hlorofila B od istih uzoraka čuvanih u tami (1c2,3b2). Najveće prisustvo hlorofila B među uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja zabilježen je kod uzorka 1b2 (57,89 mg/kg), dok je najmanji bio kod uzorka 1c2 (39,52 mg/kg). Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 1,05% veći sadržaj hlorofila B u odnosu na uzorke čuvane u tami. Kod uzorka rafinisanog maslinovog ulja najveći sadržaj hlorofila B imao je uzorak 2a2 (32,03 mg/kg), a najmanji uzorak 2c1 (13,8 mg/kg). Sadržaj hlorofila B u uzorcima rafinisanog maslinovog ulja čuvanih u tami bio je veći za 24,39% u odnosu na uzorke čuvane na svjetlu. Najveći sadržaj hlorofila B među uzorcima miješanog maslinovog ulja imao je uzorak 3b1 (49,95 mg/kg), a najmanji uzorak 3a1 (9,45 mg/kg). Sadržaj hlorofila B miješanog maslinovog ulja čuvanog na svjetlu bio je za 34,54% veći u odnosu na uzorke čuvane u

tami. Svježe ulje trebalo bi da ima od 1 mg/kg do 10 mg/kg hlorofila (18). Naši rezultati pokazuju da je svaki uzorak maslinovog ulja imao sadržaj hlorofila veći od 10 mg/kg.

Kod svih ispitivanih uzoraka maslinovog ulja najveći sadržaj karotenoida imao je uzorak 1b2 (39,16 mg/kg), dok je najmanje prisustvo imao uzorak 2c1 (6,11 mg/kg). Svi uzorci čuvani na svjetlu, osim uzorka 1c1 (34,75 mg/kg), imali su manji sadržaj karotenoida od istih uzoraka čuvanih u tami. Najveći sadržaj karotenoida među uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja imao je uzorak 1b2 (39,16 mg/kg), a najmanji sadržaj zabilježen je kod uzorka 1c2 (26,68 mg/kg). Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su manji sadržaj karotenoida za 0,1 mg/kg od istih uzoraka koji su čuvani u tami. Sadržaj karotenoida u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja kretao se od 26,67 do 39,16 mg/kg. Ako se ovaj rezultat uporedi sa rezultatima (14) vidi se da on znatno varira u odnosu na njihove rezultate. Oni navode za karotenoide vrijednosti koje se kreću od 2,71 do 15,3 mg/kg za uzorke ekstra djevičanskog maslinovog ulja koji su čuvani 21 mjesec na sobnoj temperaturi u tami. Među uzorcima rafinisanog maslinovog ulja najveći sadržaj karotenoida imao je uzorak 2a2 (15,98 mg/kg), dok je najmanji imao 2c1 (6,11 mg/kg). Zapaženo je da su uzorci rafinisanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali za 12,68% manji sadržaj karotenoida od istih uzoraka čuvanih u tami. Najveći sadržaj karotenoida među uzorcima miješanog maslinovog ulja imao je uzorak 3b2 (25,99 mg/kg), a najmanji 3a1 (5,45 mg/kg). Uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 4,51% manji sadržaj karotenoida od istih uzoraka čuvanih u tami.

Sadržaj fenola za sve tri grupe maslinovog ulja (A, B, C), prema (16), ne bi trebao da bude veći od 4,5%. Sadržaj fenola u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja kretao se od 0,26% (1a1) do 0,76% (1a2). Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani u tami imali su za 0,26% veći sadržaj fenola u odnosu na iste uzorke čuvane na svjetlu. Rezultati autora (13, 14) pokazuju da se sadržaj fenola kretao od 0,0067% do 0,1295% u uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja, što znači da naši rezultati ne odstupaju značajno od njihovih. Prema rezultatima (14) sadržaj fenola bio je manji za 58% kod uzoraka ekstra djevičanskog maslinovog ulja u odnosu na naše rezultate.

Promjene peroksidnog broja i sadržaja slobodnih masnih kiselina u uzorcima maslinovog ulja date su u tabeli 4.

Tabela 4. Promjene peroksidnog broja i sadržaja slobodnih masnih kiselina nakon skladištenja (90 dana na svjetlu i u tami)

Table 4. Change of peroxide value and content of free fatty acids in olive oil samples after storage (90 days in daylight and dark)

Uzorak Sample	Peroksidni broj (mmol O ₂ /kg)–Pbr Peroxide value	Slobodne masne kiseline Free fatty acids
1a1	4,5	1,257
1b1	2,0	1,479
1c1	3,0	1,562
1a2	1,0	1,076
1b2	3,0	1,444
1c2	0,5	1,285
2a1	5,5	1,772
2b1	4,0	0,687
2c1	2,0	1,022
2a2	2,0	1,105
2b2	3,0	0,148
2c2	4,5	0,687
3a1	5,5	0,398
3b1	4,5	0,564
3c1	4,0	0,378
3a2	1,0	0,550
3b2	0,5	0,740
3c2	1,0	0,589

Vrijednost peroksidnog broja za uzorke ekstra djevičanskog maslinovog ulja se kretala od 0,5 do 4,5 mmol O₂/kg. Među uzorcima ekstra djevičanskog maslinovog ulja najmanju vrijednost peroksidnog broja imao je uzorak 1c2 (0,5 mmol O₂/kg), a najveću uzorak 1a1 (4,5 mmol O₂/kg). Ulja čuvana na svjetlu imala su veći peroksidni broj od uzoraka čuvanih u tami.

Prema navodima (14), vrijednosti za peroksidni broj kretale su se od 2,87 do 6,52 mmol O₂/kg kod djevičanskog maslinovog ulja nakon tri mjeseca skladištenja.

Među uzorcima rafinisanog maslinovog ulja najnižu vrijednost peroksidnog broja imali su uzorci 2c1 i 2a2 (2,0 mmol O₂/kg), a najveću uzorak 2a1 (5,5 mmol O₂/kg). Uzorci rafinisanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su veću vrijednost peroksidnog broja od uzoraka čuvanih u tami za 1,54%.

Uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su veću vrijednost peroksidnog broja od uzoraka čuvanih u tami za 0,54%.

Kod svih uzoraka ekstra djevičanskog maslinovog ulja najmanji sadržaj slobodnih masnih kiselina imao je uzorak 1a2 (1,076%), a najveći uzorak 1c1 (1,562%). Uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 0,49% veći sadržaj slobodnih masnih kiselina u odnosu na uzorke čuvane u tami.

Prema navodima (14), sadržaj slobodnih masnih kiselina ekstra djevičanskog maslinovog ulja čuvanog tri mjeseca skladištenja u staklenoj i tamnoj ambalaži kretao se od 0,29% do 0,42%. Može se konstatovati da naši rezultati pokazuju znatno odstupanje od navedenih i iznose od 1,076% do 1,562%.

Najmanji sadržaj slobodnih masnih kiselina imali su uzorci 2b1 i 2c2 (0,687%), a najveći uzorak 2a1 (1,772%). Uzorci rafinisanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 1,54% veći sadržaj slobodnih masnih kiselina u odnosu na uzorke čuvane u tami.

Među uzorcima miješanog maslinovog ulja najmanji sadržaj slobodnih masnih kiselina imao je uzorak 3c1 (0,378%), a najveći 3b2 (0,740%). Uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su za 0,54% manji sadržaj slobodnih masnih kiselina u odnosu na uzorke čuvane u tami.

ZAKLJUČAK

Određivanjem zasićenih i nezasićenih masnih kiselina zapažena su odstupanja kod svih uzoraka. Niti jedan uzorak nije zadovoljio u potpunosti Pravilnikom propisane vrijednosti za sadržaj masnih kiselina. Od nezasićenih najzastupljenija je oleinska kao dominantna masna kiselina u svim uzorcima maslinovog ulja, a od zasićenih masnih kiselina najzastupljenija je palmitinska kiselina. Može se konstatovati da se jedino kod jednog uzorka ekstra djevičanskog maslinovog ulja ne radi o ekstra djevičanskom maslinovom ulju, kako je navedeno na deklaraciji.

Prisustvo hlorofila kod svih uzoraka maslinovog ulja bilo je veće od vrijednosti koja je predviđena za svježije ulje, što nas navodi na konstataciju da je sadržaj lišća među plodovima masline nakon berbe bio povećan ili su plodovi masline ubrani prije pune zrelosti. Raspadanje hlorofila u isto vrijeme znači i kraću održivost ulja.

Sadržaj karotenoida u svim uzorcima, osim jednog uzorka ekstra djevičanskog maslinovog ulja, koji su čuvani na svjetlu bio je manji od istih uzoraka čuvanih u tami. Predpostavlja se da zbog

gubitka karotenoida usljed čuvanja ulja na svjetlu smanjuje se i stabilnost ulja.

Vrijednosti sadržaja fenola izuzetno su niske kod uzoraka ekstra djevičanskog maslinovog ulja, koji bi trebali ipak imati nešto veće prisustvo fenola u odnosu na dobivene rezultate. Uzorci ekstra djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su manji sadržaj fenola u odnosu na iste uzorke koji su čuvani u tami, što znači da će i njihova održivost biti kraća. Uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali su veći postotak fenola u odnosu na iste uzorke čuvane na tami.

Određivanjem peroksidnog broja zapažena su odstupanja od Pravilnikom propisane vrijednosti kod uzoraka rafinisanog maslinovog ulja. Svi uzorci maslinovog ulja, osim jednog uzorka ekstra djevičanskog i rafinisanog maslinovog ulja, čuvanih na svjetlu imali su veći peroksidni broj od istih uzoraka čuvanih u tami. Kod uzoraka čuvanih na svjetlu došlo je do brže oksidacije pod uticajem svjetlosti.

Veći postotak slobodnih masnih kiselina imali su svi uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja. Samo jedan uzorak rafinisanog maslinovog ulja imao je odgovarajuću vrijednost slobodnih masnih kiselina. Dobiveni rezultati slobodnih masnih kiselina za sve uzorke miješanog maslinovog ulja bile su odgovarajuće. Rezultati naših istraživanja su pokazali da su svi uzorci miješanog maslinovog ulja čuvani na svjetlu imali za 0,54% manji sadržaj slobodnih masnih kiselina u odnosu na uzorke čuvane u tami. Ova konstatacija se može potvrditi činjenicom da su ulju u samom tehnološkom postupku rafinacije dodavani antioksidansi.

Ovo istraživanje pokazalo je da maslinovo ulje na tržištu Bosne i Hercegovine ne zadovoljava Pravilnikom propisane vrijednosti.

LITERATURA

1. Soni M.G., Burdock G.A., Christian M.S., Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods. *Food Chem Toxicol.* 44: 903-915 (2006).
2. Conde C., Delrot S., Gerožs H., Physiological biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. *J. Plant Physiol* 165: 1545-1562 (2008).
3. Aparicio R., Aparicio-Ruiz R., Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *J. Chromatogr A* 881:93-104 (2000).
4. Vigh L., Esvriba P.V., Sonnleitner A., The significance of lipid composition for membrane

- activity: new concepts and ways of assessing function. *Progress Lipid Res* 44: 303- 344 (2005).
5. Bester E., Butinar B., Bucar-Miklavcic M., Golob T., Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chem.* 108: 446-454 (2008).
 6. Servili M., Selvaggini R., Esposito S., Health and Sensory Properties of Virgin Olive Oil Hydrophilic Phenols: Agronomic and Technological Aspects of Production That Affect Their Occurrence in the Oil. *J of Chromatogr A* 1054:113-127 (2004).
 7. Ocakoglu D., Tokatli F., Ozen B., Korel F., Distribution of simple phenols, phenolic acids and flavonoids in Turkish monovarietal extra virgin olive oils for two harvest years. *Food Chem* 113:401-410 (2009).
 8. Schlenk H., Gellerman J.L., Spectrophotometric Determination of Chlorophylls and Pheophytins in Plant Extracts-Corrections. *Anal Chem* 32: 1412-1414 (1960).
 9. Kulišić T., Radonić A., Katalinić V.M., Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. *Food Chem* 85: 633-640 (2004).
 10. Hartig C., Rapid identification of fatty acid methyl esters using a multidimensional gas chromatography-mass spectrometry database. *Journal of Chromatography A*, 1 (1177): 159-169 (2008).
 11. Du H., Fuh R.A, Li J., PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochem and Photobiol.* 68:141-14 (1998).
 12. Zarrouk W, Haddada F.M, Baccouri B., Characterization of virgin olive oil from Southern Tunisia. *Eur J. Lipid Sci. Technol.* 110:81-88 (2008).
 13. Amelio M., Chemical – Physical Characteristics of Olive Oils. *ONAOO* (2003)
 14. Gomez-Alonso S., Mancebo-Campos V., Salvador M.D., Fregapane G., Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *J Food Chem.* 100:36-42 (2005).
 15. Méndez A.I., Falqué E., Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control* 18, 521-529 (2007).
 16. Pravilnik o uljima od ploda i komine masline, "Narodne novine" br. 63/06.
 17. Kitisakis A.K., Olive Oil. American Oil Chemists Society. Champaign, Illinois (1990).
 18. Schormuller J., Handbuch der Lebensmittelchemie IV. Bd. Springer Verlag, Berlin. Heidelberg, New York, 510-511; 875 (1969).

PROMENA KVALITETA I BIOLOŠKI AKTIVNIH KOMPONENATA ULJA SEMENA TIKVE GOLICE PRI TEMPERATURI OD $63\pm 2^{\circ}\text{C}$ U PERIODU OD 20 DANA

Etelka Dimić, Vesna Vujasinović, Ranko Romanić, Gordan Parenta

Ulje semena tikve je veoma cenjeno salatno ulje specifičnih senzorskih svojstava, visoke nutritivne vrednosti, kao i dobre održivosti. Proizvodi se posebnom tehnologijom, isključivo postupkom presovanja, a na našem tržištu je prisutno kao hladno presovano i devičansko ulje. U ovom radu je ispitana senzorska i oksidativna stabilnost, kao i promena sadržaja biološki aktivnih sastojaka, ukupnih tokoferola i fenolnih jedinjenja, pri povišenoj temperaturi kod hladno presovanog i devičanskog ulja, kao i ulja dobijenog od blago pečenog semena tikve golice. Ulja su čuvana pri temperaturi od $63\pm 2^{\circ}\text{C}$ u periodu od 20 dana, u mraku, u otvorenim Petri pločama. Dobijeni rezultati su ukazali na dobru senzorsku stabilnost ulja, posebno devičanskog. Pri navedenim uslovima temperiranja došlo je do gubitka tokoferola i fenolnih jedinjenja usled čega se oksidativna stabilnost i održivost ulja smanjivala. Najmanji pad indukcionog perioda zabeležen je kod devičanskog ulja, oko 40% u odnosu na početnu vrednost. Hladno presovano ulje je imalo oko dva puta slabiju oksidativnu stabilnost (OV vrednost), kao i održivost (indukcioni period) od devičanskog ulja.

Ključne reči: ulje semena tikve, senzorska svojstva, fenoli, tokoferoli, oksidativna stabilnost

CHANGE OF QUALITY AND BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENTS OF PUMPKIN SEED OIL AT $63\pm 2^{\circ}\text{C}$ DURING A 20 DAYS PERIOD

Pumpkin seed oil is very appreciated salad oil of specific sensory characteristics, high nutritive value and good stability. It is obtained by special technology, exclusively by pressing, and at our market is present as cold pressed and virgin oil. The sensory and oxidative stability were investigated, and also the change of content of biologically active compounds, total tocopherols and phenolic compounds, at higher temperatures in cold pressed and virgin oils, and oil obtained of mildly roasted hull-less pumpkin seed. The oil samples were kept at $63\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 20 days in dark, in open Petri dishes. The obtained results pointed to good sensory stability, especially of virgin oil. During the tempering process, the content of tocopherols and phenolic compounds decreased, resulting in lower oxidative stability and oil shelf life. The lowest induction period decline was established in virgin oil, about 40% compared to the initial value. The oxidative stability (OV value) of cold pressed oil is about twice poorer compared to virgin oil, as well as the shelf life (induction period).

Key words: pumpkin seed oil, sensory characteristics, oxidative stability

UVOD

Uljana tikva se prvenstveno gaji zbog semena bogatog uljem, ali i proteinima. Ulje semena tikve karakteriše tamno-crvenkasta, smeđe-zelena boja i izuzetno prijatan ukus i miris. Smatra se jednim od najkvalitetnijih salatnih ulja i ulja sa veoma dobrom održivošću. Seme i ulje uljane tikve imaju

mnoštvo pozitivnih farmakoloških i nutritivnih svojstava, a glavni nosioci tih svojstava su esencijalne masne kiseline, tokoferoli, fenolna jedinjenja, fitosteroli i razni drugi minorni sastojci. Lekovito deluje na oboljenja prostate i ima blagotvorno dejstvo na kardiovaskularni sistem (Dimić i sar., 2008; Fruhwirth and Hermetter, 2008; Siger et al. 2008; Lončar i sar., 2009).

Tikvino ulje spada među najstarija jestiva ulja koja se proizvode na našim prostorima. Bunde-

Etelka Dimić, Ranko Romanić, Gordan Parenta, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Vesna Vujasinović, AD „Vital“, Vrbas

vina koštica – stari naziv za seme uljane tikve – kod nas je u stvari bila prva semenska uljarica, odnosno, prva sirovina za industriju ulja, koja je posle prvog svetskog rata prepustila svoje mesto uljanoj repici i suncokretu. Tikvino ulje se proizvodi isključivo presovanjem, a konzumira se kao nerafinisano salatno ulje. Seme se i danas prerađuje u manjim pogonima, jer ova prerada iziskuje poseban tehnološki proces da bi se dobilo ulje poželjnog kvaliteta (Fruhworth and Hermetter, 2007, Dimić, 2005). Ulje dobijeno presovanjem sirovog-osušenog semena pomoću pužne prese je tzv. hladno presovano ulje, a ulje proizvedeno presovanjem termički obrađenog, tj. pečenog semena na hidrauličnoj presi je devičansko ulje (Dimić, 2005).

Ulje semena uljane tikve pripada grupi ekskluzivnih i veoma skupih jestivih ulja, koje svoju visoku cenu treba da opravda nutritivnim kvalitetom. Iako zakonskim propisima održivost nije definisana, ona je sve traženiji parameter kvaliteta u prometu jestivih ulja (Dimić i sar., 2008; Murkovic and Pfannhauser, 2000). Odrđivanju održivosti, tj. definisanju roka upotrebe jestivih nerafinisanih ulja treba pristupiti krajnje oprezno i odgovorno. Naime, kod ove vrste ulja, usled odsustva rafinacije, mogu biti prisutne komponente (razgradni produkti oksidacije, metali i dr.) koje pogoršavaju održivost, a s druge strane veći sadržaj izvornih prirodnih sastojaka sa antioksidativnim svojstvima (tokoferoli, karotenoidi, fosfolipidi, fenolna jedinjenja i sl.) mogu doprineti boljoj održivosti ulja. Mora se, međutim, naglasiti i to da održivost zavisi, pre svega, od vrste ulja odnosno, njegovog sastava masnih kiselina.

Održivost jestivih ulja se najčešće sagledava preko oksidativne stabilnosti (Miraliakbati and Dhahidi, 2008). Održivost je, prema tome, vreme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije (užeglost). Poznavanje održivosti je veoma važno kako bi se unapred utvrdilo vreme tokom kojeg se ovi proizvodi mogu sačuvati bez bitnih promena kvaliteta. Poznavanje održivosti je posebno važno i radi definisanja roka upotrebe ulja (Romanić et al., 2009)

Cilj ovog rada je obuhvatio ispitivanje senzorske i oksidativne stabilnosti hladno presovanog, termički blago obrađenog i devičanskog ulja semena tikve golice, sorte Olinka pri povišenim temperaturama, 63 ± 2 °C, u vremenu od 20 dana. Na osnovu dobijenih podataka sagledane su promene sadržaja biološki aktivnih komponenta, ukupnih tokoferola i fenola, kao i održivosti ulja.

MATERIJAL I METODE

Materijal

Ispitivanja u ovom radu su sprovedena sa tri uzorka ulja semena tikve golice *Cucurbita pepo* L., sorta Olinka, koja su dobijena pri različitim uslovima.

Opis i oznaka uzoraka:

Uzorak 1. - Hladno presovano ulje dobijeno presovanjem 40 kg sirovog – osušenog i očišćenog semena tikve na kontinualnoj pužnoj presi. Temperatura izlaznog ulja sa prese je iznosila 48 °C.

Uzorak 2. - Ulje od srednje pečenog semena tikve dobijeno od samlevenog semena koje je pre presovanja termički obrađeno, odnosno pečeno pri blažim uslovima, tj. pri temperaturi od oko 80 °C u vremenu od 25 min. Presovanje pečenog materijala je obavljeno na pužnoj presi.

Uzorak 3. - Devičansko ulje je dobijeno presovanjem jače pečenog mlevenog semena, tj. pri temperaturi od oko 130 °C u vremenu od 40 min. Presovanje pečenog semena je obavljeno na hidrauličnoj presi.

Ulja su proizvedena u pogonima mini-uljare pri uobičajenim uslovima rada. Nakon odležavanja u rezervoaru, ulja su dekantirana i filtrirana pri sobnoj temperaturi.

U cilju sagledavanja uticaja povišenih temperatura čuvanja na senzorsku i oksidativnu stabilnost ulja, kao i promena sadržaja biološki aktivnih komponenta, uzorci u količini od 50 ml u otvorenim Petri pločama temperirani su u sušnici pri 63 ± 2 °C tokom 20 dana bez prekida. Ispitivanja su sprovedena na polaznim uljima, kao i uzorcima nakon 10 i 20 dana temperiranja.

Metode ispitivanja

Senzorski kvalitet

Senzorsko ispitivanje uzoraka ulja obavljala je tročlana komisija iskusnih proveravača na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Senzorska ocena je data bodovanjem pojedinih parametara senzorskog kvaliteta. Parametri kvaliteta sa maksimalnim brojem bodova su bili sledeći: izgled - 3 boda, boja - 3 boda, miris - 4 boda, ukus - 5 bodova i aroma - 5 bodova. Ukupan broj bodova za najviši senzorski kvalitet po ovom sistemu iznosio je 20 (Radovanović i Popov-Raljić, 2000/2001).

Nutritivni kvalitet

Nutritivni kvalitet uzoraka je procenjen na bazi sastava masnih kiselina, pripremljenih metilestara masnih kiselina (ISO 5509: 2000) gasnom hromatografijom HP sa FID detektorom

(ISO 5508: 1990), kao i određivanjem sadržaja ukupnih fenola (Haiyan et al., 2007) i tokoferola (Pacqout et al., 1967).

Oksidativno stanje i održivost

Za hemijske pokazatelje kvaliteta primenjene su sledeće metode: peroksidni broj (SRPS ISO 3960:2001), anisidinski broj (SRPS ISO 6885:2003), oksidativna vrednost je dobijena računski i predstavlja zbir primarnih i sekundarnih proizvoda oksidacije, $OV = 2Pbr + Abr$, a indukcioni

period je određen aparatom Rancimat 617 pri temperaturi od 100°C i protoku vazduha od 18 l/h (ISO 6886:1996; Dimić i Turkulov, 2000).

REZULTATI I DISKUSIJA

Senzorska analiza uzoraka ulja semena tikve, čuvanih pri temperaturi od 63±2 °C u periodu od 20 dana, prikazana je u tabeli 1.

Tabela 1. Ukupna senzorna ocena uzoraka ulja semena tikve golice temperiranih pri 63±2 °C u periodu od 20 dana

Table 1. Sensory score of pumpkin seed oil samples tempered at 63±2 °C for 20 days

Uzorci ulja	Ukupna senzorna ocena (bodovi)		
	Hladno presovano ulje -1	Ulje od srednje pečenog semena - 2	Devičansko ulje - 3
Polazni	20	19.5	20
Nakon 10 dana temperiranja	15	14.5	17
Nakon 20 dana temperiranja	12.5	12.0	15.5

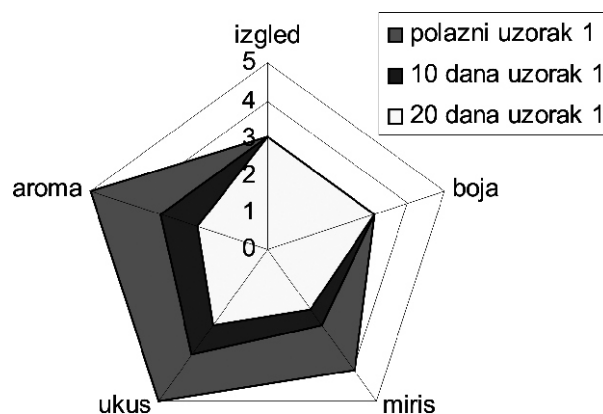
Uzorak 1, odnosno hladno presovano ulje, je na početku imao prijatan miris, ukus i aromu koji su bili karakteristični na sirovo-osušeno seme i svojstveni za tu vrstu ulja. Nakon 10 dana pri temperaturi od 63±2 °C miris uzorka je postao slabije izražen na sirovinu, bez stranog mirisa i mirisa na užeglo. Ukus i aroma su ostali prijatni, svojstveni za tu vrstu ulja, međutim slabijeg intenziteta. Nakon 20 dana miris ulja je bio veoma slabo izražen, ostali su samo tragovi prepoznatljivog mirisa na sirovinu, ali se nije pojavio nikakav stran miris ili mirisa na užeglo. Ukus i aroma su se, međutim, značajno promenili, ulje je izgubilo aromu na sirovinu, pojavio se strani ukus i ukus na užeglo.

Uzorak 2, odnosno ulje od srednje pečenog semena tikve, je u početku imao nešto slabije izražen, ali prijatan miris, ukus i aromu na pečeno seme. Nakon 10 dana pri povišenoj temperaturi ni kod ovog uzorka nije došlo do promene senzorskih svojstava, izuzev smanjenja intenziteta arome. Međutim, nakon 20 dana temperiranja došlo je do gubitka prepoznatljive arome pečenog semena i do pojave mirisa i ukusa na užeglo ulje.

Uzorak 3 tj. devičansko ulje, je na početku imao prijatan i veoma izražen miris, ukus i aromu na pečeno seme. Nakon 10 dana miris i ukus uzorka su ostali veoma prijatni, ali sa nešto slabije izraženom aromom u odnosu na polazno ulje. Za devičansko ulje se može reći da su prijatna

senzorska svojstva sačuvana i nakon 20 dana pri temperaturi od 63±2 °C.

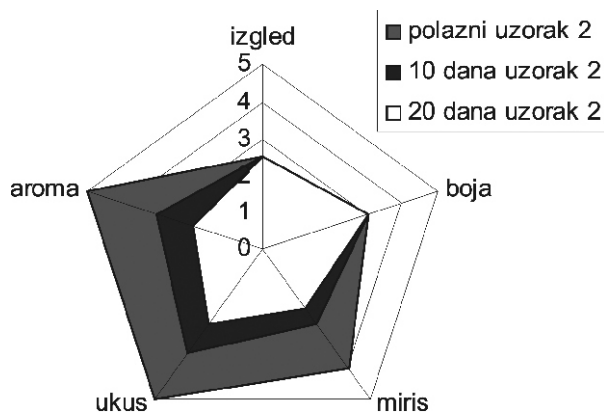
Promene ukupnog senzorskog kvaliteta uzoraka ulja u navedenom periodu prikazane su na slikama 1, 2 i 3. Kao što se vidi, specifična i prepoznatljiva boja uzoraka tokom temperiranja se nije promenila. Miris je kod svih uzoraka skoro podjednako gubio na kvalitetu, a najveće promene su nastale u ukusu ulja. Ukus uzorka 1 i 2 nakon 20 dana temperiranja se izgubio, odnosno, pogoršao, dok je kod devičanskog ulja ostao još uvek prijatan, ali slabijeg intenziteta.



Slika 1. Promena senzorskog kvaliteta hladno presovanog ulja nakon 10 i 20 dana pri temperaturi od 63 ± 2 °C

Figure 1. Change of sensory quality of cold pressed oil after 10 and 20 days at 63 ± 2 °C

Sastav masnih kiselina jestivih ulja je posebno važna karakteristika koja neposredno uslovljava, kako nutritivnu vrednost, tako i oksidativnu stabilnost ulja. U tabeli 2 je prikazan procentualni udeo dominantnih masnih kiselina u sastavu ispitanih uzoraka ulja.



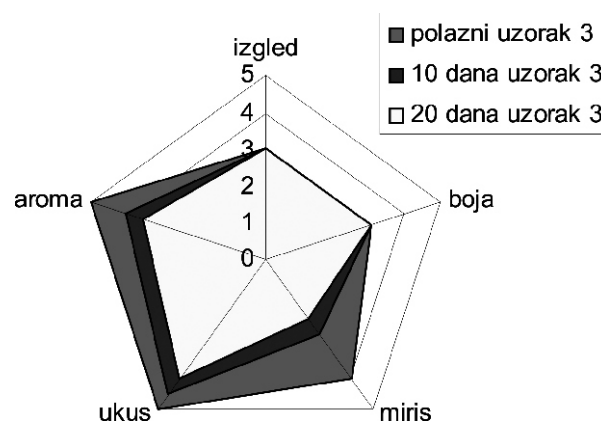
Slika 2. Promena senzorskog kvaliteta ulja od slabije pečenog semena čuvanih 10 i 20 dana pri temperaturi od 63 ± 2 °C

Figure 2. Change of sensory quality of oil obtained from mildly roasted seed after 10 and 20 days at 63 ± 2 °C

Po sastavu masnih kiselina ulje semena tikve pripada grupi ulja oleinsko-linolnog tipa. Sadržaj oleinske kiseline se kreće od 39.86 % (uzorak 1) do 44.48 % (uzorak 3), a esencijalne omega 6 linolne masne od 37.89 % (uzorak 3) do 43.40 % (uzorak 1). Linolenska omega 3 masna kiselina je detektovana u uzorku 2 u količini od 1.24 %, njen sadržaj u uzorku 3 je svega 0.32 %, a u uzorku 1 je prisutna samo u tragovima. Pri ovakvom profilu masnih kiselina u ispitana tri uzorka ulja semena tikve golicе odnos nezasićenih i zasićenih masnih kiselina je na nivou od 5 do 5.40.

Tipičan sadržaj ove dve dominantne masne kiseline u sastavu hladno ceđenog ulja semena

uljane tikve sorte Olinka sa područja Vojvodine prema našim ranijim rezultatima je sledeći: oleinska kiselina 39-44%, a linolna 39-43% (Romanić i sar., 2008). Prema rezultatima Fruhwirt i Hermetter (2007) srednja vrednost sadržaja oleinske kiseline u 100 različitih inbred linija semena tikve sorte Styrian (Štajerska) je iznosila 33.3%, a linolne kiseline 48.6 %. Haiyan i sar. (2007) su u hladno ceđenom ulju semena tikve našli oleinsku kiselinu u količini od 37.7 %, linolnu od 44.0 %. Prema podacima Younis i sar. (2000) opseg oleinske kiseline je od 28.3 do 34.0 %, a linolne od 43.0 do 50.3 %.



Slika 3. Promena senzorskog kvaliteta devičanskog ulja čuvanih 10 i 20 dana pri temperaturi od 63 ± 2 °C

Figure 3. Change of sensory quality of virgin oil after 10 and 20 days at 63 ± 2 °C

Sastav masnih kiselina tikvinog ulja zavisi od više faktora (sorta, klimatski uslovi, stepen zrelosti semena), međutim, generalno dominantne masne kiseline su palmitinska, stearinska, oleinska i linolna kiselina koje čine do 98 % (Neđeral et al., 2006, Schuster et al., 1983, Murkovic and Pfannhauser, 2000)

Tabela 2. Sastav masnih kiselina polaznih uzoraka ulja semena tikve
Table 2. Fatty acid composition of initial samples of pumpkin seed oil

Sastav masnih kiselina	Hladno presovano ulje -1	Ulje od srednje pečenog semena -2	Devičansko ulje - 3
Masna kiselina (% mas.)			
C _{16:0}	11.45	10.40	9.65
C _{18:0}	5.15	5.07	5.75
C _{18:1}	39.86	41.03	44.48
C _{18:2}	43.40	41.21	37.89
C _{18:3}	tragovi	1.24	0.32
Ukupno zasićenih	16.6	15.47	15.40
Ukupno nezasićenih	83.26	83.48	82.69
Odnos nezasićeni/zasićeni	5.02	5.40	5.37

Tokoferoli su veoma rasprostranjeni prirodni antioksidansi i njihov sadržaj u uljima zavisi od sadržaja nezasićenih masnih kiselina, kao i uslova prerade (Shahidi and Shukla, 1996, Willner and Weber, 1997). Prema Neđeral-Nakić i sar. (2006) prosečna vrednost ukupnih tokoferola devičanskog ulja semena tikve je iznosila 454 mg/kg, a po rezultatima Peredi i Balogh (2005) sadržaj ukupnih tokoferola se kretao u intervalu od 120 do 620 sa prosekom od 430 mg/kg. U hladno ceđenom tikvinom ulju tokoferoli su na nivou oko 700-800 mg/kg (Dimić, 2005).

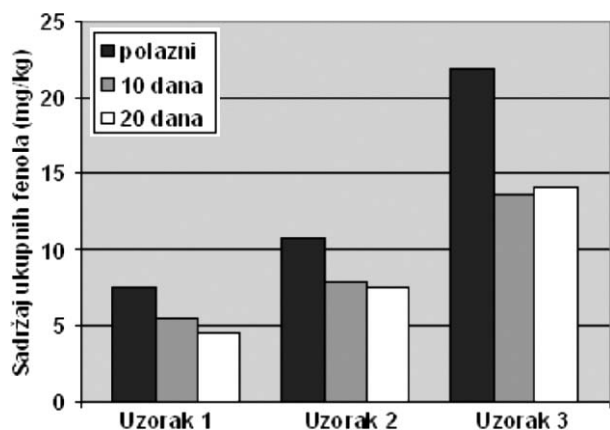
Sadržaj ukupnih tokoferola, tabela 3, kod polaznih uzoraka se kretao od 832 mg/kg kod uzorka 2 do 1002 mg/kg kod uzorka 3. Nakon 10 dana temperiranja sadržaj tokoferola se smanjio skoro na polovinu kod uzorka 2 i iznosio 448 mg/kg. Kod uzorka 3 smanjenje sadržaja tokoferola je bilo najmanje, do vrednosti od 917 mg/kg. Nakon 20 dana, usled sve ubrzanijeg procesa autooksidacije pri uslovima temperiranja,

sadržaj tokoferola kod sva tri uzorka se smanjio i kretao se od 356 mg/kg kod uzorka 2, do 763 mg/kg kod uzorka 3. Najveći gubitak tokoferola je imao uzorak 2 a najmanji uzorak 3.

Na histogramu datom na slici 4 je prikazana promena sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u uljima. Sadržaj ukupnih fenola kod polaznih uzoraka se kretao od 7.45 mg/kg kod uzorka 1 do 21.83 mg/kg kod uzorka 3. Nakon 10 dana čuvanja pri povišenoj temperaturi kod sva tri uzorka zabeležen je pad sadržaja ukupnih fenola. Vrednosti su se kretale od 5.43 mg/kg kod uzorka 1 do 13.59 mg/kg kod uzorka 3. Nakon 20 dana kod uzorka 1 je nastavljen trend smanjenja sadržaja ukupnih fenola do vrednosti od 4.52 mg/kg. Kod uzoraka 2 i 3 se sadržaj ukupnih fenola nije bitno promenio u odnosu na uzorke temperiranih 10 dana. Gubitak fenolnih jedinjenja u ulju izloženom uticaju povišene temperature (98 °C) u maslinovom ulju zabeležili su i Škevin i sar. (2003).

Tabela 3. Promene sadržaja ukupnih tokoferola ulja semena tikve
Table 3. Change of total tocopherols content of pumpkin seed oil

Uzorci ulja	Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)		
	Hladno presovano ulje -1	Ulje od srednje pečenog semena -2	Devičansko ulje -3
Polazni	883	832	1002
Nakon 10 dana temperiranja	630	448	917
Nakon 20 dana temperiranja	477	356	763

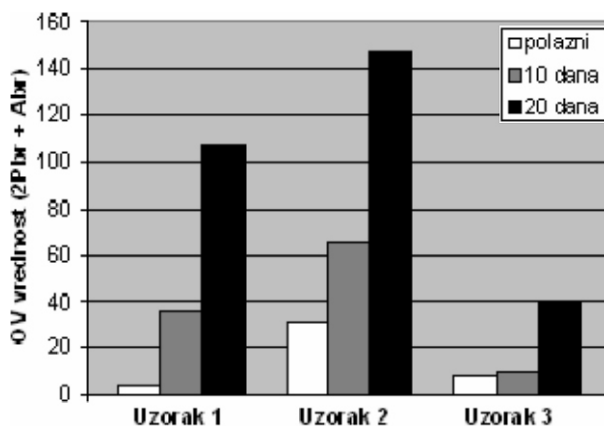


Slika 4. Promene sadržaja ukupnih fenola ulja semena tikve pri temperaturi od 63 ± 2 °C u periodu do 20 dana

Figure 4. Change of total phenols content in pumpkin seed oil at 63 ± 2 °C during a 20 days period

Izlaganjem jestivih ulja povišenim temperaturama neminovno dolazi do procesa oksidacije. Oksidativna vrednost, koja obuhvata primarne (vrednosti peroksidnog broja) i sekundarne

(vrednosti anisidinskog broja) produkte oksidacije, daje veoma dobar uvid u nastale promene na uljima. Na histogramu 2 (slika 5) su prikazane promene oksidativne vrednosti ulja semena tikve čuvanih pri povišenim temperaturama.



Slika 5. Promene oksidativne vrednosti ulja semena tikve pri temperaturi od 63±2 °C

Figure 5. Change of oxidative value of pumpkin seed oil at 63±2 °C

Povećanje peroksidnog i anisidinskog broja, kao što se i očekivalo, odigravalo se kod sva tri uzorka u posmatranom periodu, kao posledica intenziviranja procesa autooksidacije. Promene su, međutim, bile različitog intenziteta u zavisnosti od „vrste“ ulja, odnosno termičke pripreme materijala pre izdvajanja ulja presovanjem. Najveću oksidativnu stabilnost pokazalo je devičansko ulje, a najmanju ulje dobijeno od blago

pečenog semena. Hladno presovano ulje je, takođe, imalo znatno slabiju oksidativnu stabilnost od devičanskog ulja.

Promene održivosti sva tri uzorka ulja semena tikve su određivana pomoću Rancimat testa pri 100 °C. Rancimat test je rađen kod polaznih uzoraka i kod uzoraka čuvanih pri temperaturi od 63 ± 2 °C nakon 10 i 20 dana. U tabeli 4 date su promene indukcionog perioda.

Tabela 4. Promene indukcionog perioda ulja semena tikve na bazi Rancimat testa

Table 4. Change of induction period of pumpkin seed oil – Rancimat test

Uzorci	Indukcioni period (h) pri 100 °C		
	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3
Polazni	17.20	15.90	22.80
Nakon 10 dana temperiranja	10.20	6.65	18.25
Udeo smanjenja IP* (%)	40.69	58.17	19.95
Nakon 20 dana temperiranja	4.30	2.35	13.65
Udeo smanjenja IP* (%)	75.00	85.22	40.13

* u odnosu na polazni uzorak

Kod sva tri uzorka je došlo do smanjenja indukcionog perioda nakon 10 i 20 dana temperiranja. Najveći indukciono period kod polaznih uzoraka imalo je devičansko ulje, uzorak 3, a najmanji uzorak 2. Nakon 10 i 20 dana indukciono period se najviše smanjio kod uzorka 2, sa polazne vrednosti od 15.90 do završne od 2.35 sati, dok se najmanje smanjio kod uzorka 3, sa 22.80 do 13.65 sati.

Rezultati sprovedenih istraživanja upućuju na sledeće činjenice:

- Temperiranjem pri 63 ± 2 °C u periodu do 20 dana, senzorska svojstva kod sva tri uzorka ulja su se promenila, odnosno, došlo je do gubitka arome. Međutim, devičansko ulje je i nakon 20 dana zadržalo prijatan, mada slabije izražen miris, ukus i aromu na pečeno seme.
- Izlaganjem ulja povišenim temperaturama dolazi do smanjenja sadržaja ukupnih tokoferola i fenolnih jedinjenja, što istovremeno znači smanjenje nutritivne vrednosti. Intenzitet ovih promena zavisi od termičke obrade semena pre izdvajanja ulja.
- Oksidativna vrednost tokom temperiranja se povećala kod sva tri uzorka. Najmanje povećanje ove vrednosti imalo je devičansko ulje, analogno sa najmanjim povećanjem vrednosti peroksidnog broja. Slabiji porast peroksidnog broja devičanskog ulja je u korelaciji sa većim sadržajem prirodnih sastojaka sa antioksidativnim svojstvima (tokoferoli i fenoli).
- Najduži indukciono period od ova tri uzorka ulja imalo je devičansko ulje (22.80 sati), a

najkraći ulje od srednje pečenog semena (15.90 sati). Tokom temperiranja do 20 dana na 63 ± 2 °C, zabeležen je pad indukcionog perioda kod sva tri uzorka, a najmanje smanjenje imalo je devičansko ulje.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta: Unapređenje sortimenta, tehnologije proizvodnje i primarne dorade uljane tikve-golice i nevena, MNTR 20089

LITERATURA

1. Dimić E. (2005): Hladno ceđena ulja, Monografija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
2. Dimić E., J. Turkulov (2000): Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
3. Dimić E., V. Vujasinović, R. Romanić, J. Berenji (2008): Održivost hladno presovanog ulja semena tikve golice *Cucurbita pepo* L. Uljarstvo. 39 (1-2): 17-25.
4. Fruhwirth G. O., A. Hermetter (2007): Production technology and characteristics of Styrian pumpkin seed oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110: 637-644.
5. Fruhwirth G. O., A. Hermetter (2008): Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: Compo-

- nents and biological activities, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109: 1128-1140.
6. Haiyan Z., D.R. Bedgood Jr., A.G. Bishop, P.D. Prenzler, K. Robards (2007): Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. Food Chemistry, 100: 1544-1551.
 7. Lončar E., R. Malbaša, D. Peričin, Lj. Kolarov (2009): Promene hemijskog sastava semena uljane tikve tokom procesa pečenja, 50. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 157-165, Herceg Novi.
 8. Miraliakbari H., F. Shahidi (2008): Oxidative stability of tree nut oils, J. Agric. Food Chem. 56: 4751-4759
 9. Murkovic M., W. Pfannhauser (2000): Stability of pumpkin seed oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 102: 607-611.
 10. Neđeral Nakić S., D. Rade, D. Škevin, D. Štrucelj, Ž. Mokrovčak, M. Bartolić (2006): Chemical characteristics of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108: 936-943.
 11. Paquot, C., Mercier J., Lefort D., Mathieu A., Perron R. (1967): Metode analize lipida, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, pp. 175-179, Beograd.
 12. Peredi J., T. Balogh (2005): The pumpkin seed oil and its raw materials. Journal of Oil Soap Cosmetics, 54:131-135.
 13. Radovanović, R., Popov-Raljić J. (2000-2001): Senzorna analiza prehrambenih proizvoda. Tehnološki fakultet, Novi Sad, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
 14. Romanić R., E. Dimić, V. Lazić, V. Vujasinović (2009): Oxidative stability and tocopherol content of refined sunflower oil during long-term storage in different commercial packagings, Acta Alimentaria, 38 (3): 319-327.
 15. Romanić R., Dimić E, Vujasinović V, Novaković I. (2009): A hidegen sajtolt vagy a szûz héjnélkûli tökmagolaj az igazi? Olaj Szappan Kozmetika. 58 (1-2): 8-11.
 16. Schuster, W., W. Zipse, R. Marquard (1983): Der Einfluß von Genotyp und Anbauort auf verschiedene Inhaltsstoffe von Samen des Ölkûrbis (*Cucurbita pepo* L.), Fette Seifen Anstrichmittel, 85 (2): 56-64.
 17. Shahidi F., V. K. S. Shukla (1996): Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. INFORM. 7: 1227-1232.
 18. Siger A., M. Nogala-Kalucka, E. Lampart-Szczapa (2008): The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. Journal of Food Lipids, 15: 137-149.
 19. Standard Method ISO 5508 (1990): Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 5508.
 20. Standard Method ISO 5509 (2000): Animal and vegetable fats and oils - Preparation of methyl esters of fatty acids. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 5509.
 21. Škevin D., D. Rade, D. Štrucelj, Ž. Mokrovčak, S. Neđeral, D. Benčić (2003): The influence of variety and harvest time on the bitterness and phenolic compounds of olive oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105: 536-541.
 22. Willner T., U. Jeß, K. Weber (1997): Einfluß der Proceßparameter auf die Tocopherolbilanz bei der Gewinnung von Pflanzlichen Ölen. Fett/Lipid. 99: 138-147.
 23. Younis Y. M. H., S. Ghirmay, S.S. Al-Shihry (2000): African *Cucurbita pepo* L.: properties of seed and variability in fatty acid composition of seed oil, Phytochemistry, 54: 71-75.

REOLOŠKO PONAŠANJE NAMAZA OD SEMENA TIKVE GOLICE

Ljubica Dokić, Etelka Dimić, Ranko Romanić, Ivana Nikolić

Seme uljane tikve golice predstavlja sirovinu iz koje se dobija visoko kvalitetno ulje postupkom hladnog presovanja. Kao ostatak, posle presovanja dobija se pogača koja je proizvod bogat proteinima, celulozom i mineralnim materijama. Ovaj ostatak, prerađen u brašno može se iskoristiti u proizvodnji namaza za ljudsku ishranu. U ovom radu prikazani su rezultati reoloških merenja namaza proizvedenog od brašna tikve golice uz dodatak suncokretovog ulja radi postizanja zadovoljavajuće konzistencije. Sadržaj ulja variran je u intervalu 40, 45, i 50% uz dodatak emulgatora radi sprečavanja izdvajanja ulja. Namaz je dobijen na dva načina, mešanjem u homogenizeru i propuštanjem kroz koloidni mlin. U zavisnosti od načina proizvodnje i sadržaja ulja namazi su pokazivali različit tip proticanja dilatantno i tiksotropno. Takođe, u cilju definisanja teksturalnih karakteristika urađena su teksturalna merenja. Na osnovu njih izvedeni su zaključci o mazivosti datih proizvoda kao i o optimalnoj količini ulja i načinu proizvodnje.

Ključne reči: brašno uljane tikve golice, namaz, reologija i tekstura

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF HULL-LESS PUMPKIN SEED SPREAD

Oil hull-less pumpkin seed is raw material for obtaining valuable edible oil by cold pressing. The oil cake as the by-product of pressing procedure, is known as product rich in protein, fibers and mineral matters. The cake can be milled in flour, which can be used in production of spread for human consumption. The results of rheological measurements of obtained spreads of hull-less pumpkin flour with added sunflower oil to attain paste consistency are presented in this work. Contents of the oil were 40, 45 and 50 % with added emulsifier to prevent separation of the oil. The paste was prepared in two ways, using homogenizer and using colloid mill. Depending of applied process and oil content the spreads exhibit different flow properties: dilatant and tiksotropic. To define the textural characteristics, textural measurements were done. From data of paste spreadability conclusions of optimal oil content and suitable way of production were drawn.

Key words: hull-less pumpkin flour, spread, rheology and texture

UVOD

Uljana tikva pripada familiji *Cucurbitaceae*, koja obuhvata više vrsta: *Cucurbita maxima*, *Cucurbita pepo*, *C. moschata*, *C. ficifolia*, *C. argyrosperma* i *C. turboniformis*. U Evropi najviše se uzgajaju prve dve vrste (1). *Cucurbita pepo* L. je specijalna forma obične tikve poznata i kao uljana tikva golica. Karakteristika ove vrste je da ima seme obavijeno tankom membranom (pokožicom) za razliku od uobičajenih vrsta sa tvrdom ljuskom semena. Tikvino ulje izdvaja se iz semena

isključivo mehaničkim putem, procesom „hladnog ceđenja” hidrauličnim ili pužnim presama (2).

Seme uljane tikve pored visokog sadržaja ulja bogato je i belančevinama, biljnim vlaknima, vitaminom E, kompleksom vitamina B (B1, B2, B3 i B6), vitaminom C, folnom kiselinom i mineralnim materijama (P, K, Mg). Pored toga što poseduje visoku biološko-nutritivnu vrednost i održivost ulje tikve poseduje i farmakološka svojstva, pa je široku primenu našlo u farmaceutskoj industriji (3).

Tradicionalni postupak izdvajanja ulja iz semena tikve golice, postupak hladnog ceđenja, kao sporedni proizvod daje u značajnim količinama visoko nutritivnu i biološki vrednu pogaču, u

Dr Ljubica Dokić, vanr. prof, dr Etelka Dimić, red. prof, Ranko Romanić, dipl. ing, asistent, Ivana Nikolić, dipl. ing., Tehnološki fakultet, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija,
e-mail: ldbaucal@tf.uns.ac.rs

kojoj je došlo do koncentrisanja proteina, mineralnih materija, vitamina i celuloze. Sadržaj proteina dobijene pogače je od 60 – 65% sa prisutnim esencijalnim aminokiselinama: lizin, treonin, izoleucin, valin, metionon, fenilalanin. Prema tome, od praktičnog je i ekonomskog značaja otkrivanje mogućnosti valorizacije pogače, kao pogodnih sirovina, u visoko vredne proizvode (4, 5).

Mlevenjem pogače uljane tikve – golice dobija se brašno sa povoljnim sadržajem masnih kiselina, značajnim ukupnim fenolnim sadržajem (TPC), koji utiče na održivost i izraženom aktivnošću protiv slobodnih radikala, tako da predstavlja prirodni izvor antioksidanata (6). Takođe, sadrži dosta minerala (P, K, Mg, Mn i Ca) i aminokiselina sa lizinom kao vodećom, a u poređenju sa brašnima drugih kultura, njegovi proteini se mnogo bolje metabolički usvajaju. Prema tome ovo brašno se može upotrebiti kao značajna dopuna pojedinih namirnica belančevinama, pri čemu ne predstavlja samo hranljivi suplement, već i funkcionalnu komponentu. Time se zadovoljavaju principi proizvodnje funkcionalne hrane, koji osim osnovne funkcije od hrane zahtevaju i učešće u poboljšanju zdravlja i kvaliteta života. (7, 8)

U ovom radu ispitivana je mogućnost valorizacije pogače, tačnije brašna, od semena uljane tikve golice u vidu namaza za ljudsku ishranu. Pri tome su ispitivana reološka svojstva dobijenih namaza, kao i teksturalne karakteristike. Takođe, namaz je dobijen na dva načina, mešanjem u homogenizeru i propuštanjem kroz koloidni mlin. Cilj ovog rada je izvođenje zaključaka o mazivosti dobijenih proizvoda kao i o optimalnoj količini ulja i načinu proizvodnje.

MATERIJAL I METODE

Polazna sirovina je brašno uljane tikve golice dobijeno mlevenjem pogače i prosejavanjem do određene granulacije čestica. Pri tome je najveći udeo čestica dimenzija 0,40–0,63 mm. Hemijski sastav mlevene pogače dobijene presovanjem uljane tikve golice dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav mlevene pogače
Table 1. Chemical composition of ground cake

Sadržaj ulja [%]	12,73
Sadržaj proteina [%]	56,25
Sadržaj vode [%]	9,06
Sadržaj pepela [%]	8,1
Sadržaj celuloze [%]	4,05
Sadržaj ugljenih hidrata [%]	9,81

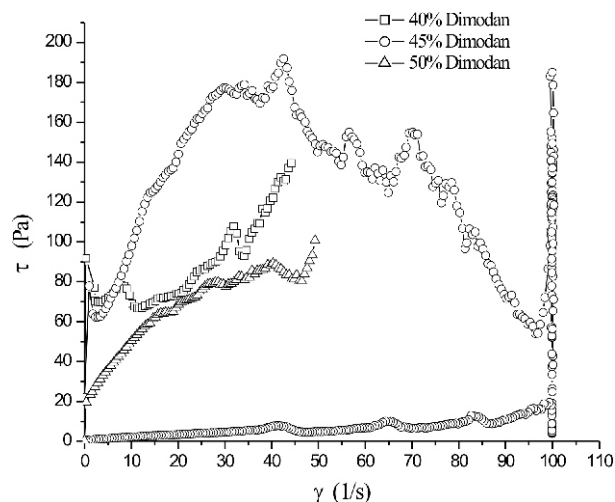
Namaz su dobijeni po sopstvenoj recepturi uz dodatak soli i suncokretovog ulja, radi postizanja zadovoljavajuće konzistencije. Sadržaj ulja variran je u intervalu 40, 45 i 50 % uz dodatak dimodana kao emulgatora, radi sprečavanja izdvajanja ulja. Pri tome su primenjena dva načina dobijanja namaza: mešanjem u homogenizeru (Ultraturaks T-25, Janke Kunkel) pri brzini obrtanja od 6500 o/min i propuštanjem kroz koloidni mlin.

Reološke osobine ispitivane su definisanjem krivih proticanja metodom histerezisne petlje, pomoću rotacionog viskozimetra Haake Rheo Stresss 600 sa mernim priborom ploča-ploča prečnika 60 mm. Merenja su izvedena pri opsegu brzina smicanja od 0 – 100 1/s, pri temperaturi od 25°C.

U cilju definisanja teksturalnih karakteristika, čvrstoće, adhezivnosti, odnosno mazivosti dobijenih namaza urađena su teksturalna merenja na uređaju Texture Analyser TE32, Stable Micro Systems, proizvođački specificiranom metodom Margarine spreadability-MAR4_SR.

REZULTATI

Krive proticanja dobijenih namaza prikazane su na slici 1. Sadržaj suncokretovog ulja kod ovih namaza povećavan je u intervalu 40, 45 i 50%.



Slika 1. Krive proticanja namaza sa koncentracijama ulja 40, 45 i 50%

Figure 1. Flow curves for pastes with oil concentration 40, 45 and 50%

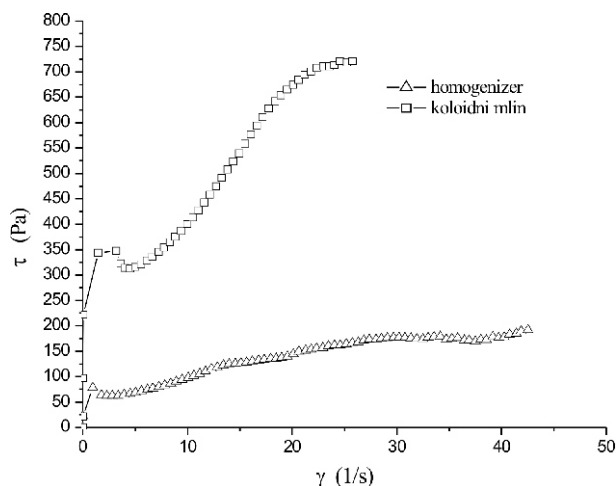
Krive prikazane na slici 1. pokazuju dilatantni tip proticanja. Da bi došlo do proticanja sistema spoljašnjim delovanjem remeti se tesno pakovanje prisutnih čestica brašna, a formirani međuprostor ispunjava uljana faza. Porastom brzine smicanja usled izraženog mehaničkog

međudejstva čestica dolazi do njihove preorijentacije i obrazovanja unutrašnje prostorne rešetke, a time i do povećanja otpora sistema proticanju. To definiše njihovu strukturu čvrstom i nehomogenom. Kod svih namaza sa porastom brzine smicanja naglo raste i napon smicanja do određene (maksimalne) vrednosti, nakon čega naglo opada. Vrednost brzine smicanja pri kojoj dolazi do pada napona smicanja definiše se kao kritična brzina D_c . U tom trenutku komponenta napona normalna na pravac delovanja sile smicanja je jača od tangencijalne. Ove normalne sile teže da istisnu uzorak iz prostora mernog pribora, a pojava je poznata kao Vajsenbergov efekat. Komponenta normalnog napona se može izmeriti specijalnim senzorom i izraziti kao τ_n .

Tabela 2. Vrednosti prinosnog napona, kritične brzine i normalnog napona

Table 2. Values of yield stress, critical rate and normal stress

Saržaj ulja u namazu	Prinosni napon τ_0 [Pa]	Kritična brzina D_c [1/s]	Normalni napon τ_n [Pa]
40%	0,413	44,18	396,22
45%	0,163	42,54	358,81
50%	0,394	49,26	383,28



Slika 2. Krive proticanja namaza sa 45% ulja u zavisnosti od postupka dobijanja (homogenizer ili koloidni mlin)

Figure 2. Flow curves of pastes with 45% of oil dependent of obtaining process (homogenizer or colloid mill)

Krive proticanja karakterišu i prinosni naponi τ_0 – vrednosti napona smicanja koje je potrebno saopštiti sistemu da bi počeo da protiče. Namaz sa 45% suncokretovog ulja ima najnižu vrednost prinosnog napona prema priloženoj tabeli 2.

Vrednost normalne (elastične) komponente napona τ_n je takođe najmanja, tako da sistem pruža najmanji otpor proticanju. Povećanje koncentracije ulja na 50% dovodi do razdvajanja faza usled velikog sadržaja ulja. Prema tome, koncentracija ulja od 45% je optimalna i omogućava ravnomernu raspodelu uljane faze u međuprostoru čestica brašna, kao i stabilizujući efekat emulgatora.

Tabela 3. Vrednosti prinosnog napona, kritične brzine i normalnog napona

Table 3. Values of yield stress, critical rate and normal stress

Postupak dobijanja namaza	Prinosni napon τ_0 [Pa]	Kritična brzina D_c [1/s]	Normalni napon τ_n [Pa]
Homogenizer	0,163	42,54	358,81
Koloidni mlin	0,645	25,76	427,35

Na slici 2. prikazane su krive proticanja namaza u zavisnosti od postupka dobijanja: samo mešanjem u homogenizeru i propuštanjem kroz koloidni mlin. Veće vrednosti prinosnog i normalnog napona namaza koji je prošao kroz koloidni mlin u odnosu na namaz iz homogenizera, prikazane u tabeli 3, ukazuju na njegovu složeniju i elastičniju strukturu. Primenom koloidnog mlina postiže se ujednačena veličina kapljica ulja, a time i povećanje viskoziteta kontinualne faze. Čestice brašna su bolje obavijene kapljicama ulja, postiže se kompaktna i jača struktura, koja pruža značajan otpor proticanju.

Teksturalna svojstva koja se mogu definisati pomoću rezultata teksturometrijskih merenja su čvrstina dobijenih namaza i njihova adhezivnost. Čvrstinu opisuje porast sile do postizanja maksimalne dubine prodiranja. Adhezivnost uslovljava vrednosti rada smicanja potrebnog za savlađivanje privlačnih sila između površine hrane i površine ostalih materijala. Time se može definisati i mazivost dobijenog proizvoda.

Table 4. Teksturalne karakteristike namaza u zavisnosti od koncentracije ulja

Table 4. Textural characteristics of pastes dependent of oil concentration

Saržaj ulja u namazu	Sila [g]	Rad smicanja [gsec]
40%	869,975	781,662
45%	407,076	329,688
50%	250,862	197,140

Iz priložene tabele 4. uočava se da sa porastom koncentracije ulja opadaju vrednosti sile i rada smicanja, tako da dolazi do smanjenja čvrstoće uzoraka i do povećanja njihove mazivosti usled povećanja udela kontinualne faze u namazu. Povećanje udela kontinualne faze u namazu omogućava smanjenje adhezivnosti i povećanje mazivosti namaza. Optimalne vrednosti ovih teksturalnih svojstava ostvaruju se pri koncentraciji ulja od 45%.

Međutim, propuštanjem namaza sa 45% ulja kroz kooidni mlin znatno se povećava čvrstina uzorka, raste vrednost sile i rada smicanja, kako je prikazano u tabeli 5. To je posledica povoljnijeg uklapanja čestica brašna u ulju, obrazovanja stabilnije i složenije strukture. Različiti udeli hidrofилnih i lipofilnih grupa mono i diglicerida prisutnih u sastavu emulgatora sprečavaju izdvajanje ulja. Vrednosti ovih teksturalnih parametara definišu teksturalne karakteristike namaza u skladu sa rezultatima reoloških merenja.

Table 5. Teksturalne karakteristike namaza u zavisnosti od primenjenog načina dobijanja (homogenizer ili koloidni mlin)

Table 5. Textural characteristics of pastes dependent of applied way of obtaining (homogenizer or colloid mill)

Postupak dobijanja namaza	Sila [g]	Rad smicanja [gsec]
Homogenizer	407,076	329,688
Koloidni mlin	1229,957	1097,226

Na osnovu toga može se zaključiti da se od brašna mlevene pogače uljane tikve golice može dobiti izuzetno nutritivno-biološki vredni namaz, aromatičnih svojstava karakterističnih za seme tikve. Radi postizanja zadovoljavajuće konzistencije namaza optimalna količina dodatog sunco-kretovog ulja je 45% kako bi se omogućila povoljna mazivost dobijenog proizvoda. Takođe,

u cilju postizanja stabilnosti namaza potrebno je primeniti koloidni mlin u postupku dobijanja, jer se postiže kompaktna struktura zahvaljujući povoljnoj veličini kapljica ulja, boljem emulgovanju i gušćem pakovanju. Takođe, prisutni emulgator u mogućnosti je da stabilizuje namaz i spreči izdvajanje ulja.

LITERATURA

1. Markovic V.V., Bastic L.V., Characteristics of Pumpkin Seed Oil, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol 53, 42-44 (1975)
2. Berenji J.: Savremena proizvodnja uljane tikve, 47. Savetovanje industrije ulja „Proizvodnja i prerada uljarica”, Zbornik radova, 161-168, Herceg Novi, 2006
3. Peričin D., Krimer V., Trivić S., Radulović Lj.: The distribution of phenolic acids in pumpkin hull-less seed, skin, oil cake meal, dehulled kernel and hull, Food Chemistry, 113: 450-456 (2009)
4. Čorbo S., Škaljić S., Bijelić H.: Karakteristike uzgoja i kvalitet ulja tikve golice (Cucurbita pepo), 48. Savetovanje industrije ulja „Proizvodnja i prerada uljarica”, Zbornik radova, 129-134, Herceg Novi, (2007)
5. Caili F., Huan. S, Quanhong L.: A review of pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin, Plant foods and human nutrition, 61: 73-80 (2006)
6. Murkovic M., Phannhauser W.: Stability of pumpkin seed oil, European Journal of Lipid Science, 102: 607-611 (2000)
7. Tarek A., El-Adawy, Taha K.M.: Characteristics and composition of different seed oils and flours, Food Chemistry, 74, 47-54 (2001)
8. Parry J.W., Cheng Z., Moore J., Lucy Yu L.: Fatty acid composition, antioxidant properties, and antiproliferative capacity of selected cold-pressed seed flours, Journal of the American Oil Chemists Society, 85, 457-464 (2008)

UTICAJ ISHRANE BROJLERA IZOENERGETSKIM SMEŠAMA RAZLIČITOG NIVOVA I IZVORA PROTEINA NA KVALITET TRUPA I MESA

Natalija Džinić, Ljiljana Petrović, Marija Jokanović, Vladimir Tomović, Slavica Sredanović, Jovanka Lević, Snežana Savatić

U radu je ispitan uticaj ishrane brojlera izoenergetskim smešama različitog izvora i nivoa proteina na kvalitet trupa i nutritivni i tehnološki kvalitet mesa. Ispitivanja su obavljena na brojlerima hibridne linije Hybro. Najveća završna masa ($P < 0.05$) utvrđena je kod eksperimentalne grupe pilića I (obrok sa najvećim sadržajem proteina iz sojine i suncokretove sačme) u odnosu na ostale grupe. Udeo mase grudi i bataka sa karabatakom kao i mesa grudi i bataka sa karabatakom brojlera grupe III (obrok sa najmanjim sadržajem proteina iz uljarica) je značajno manji ($P < 0.05$) u odnosu na iste udele (K) kontrolne i eksperimentalnih (I i II) grupa. Razlike u formulaciji obroka u ishrani brojlera su ispoljile uticaj na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa grudi i bataka sa karabatakom. Sadržaj proteina u mesu grudi i bataka sa karabatakom eksperimentalne grupe III (obrok sa najmanjim sadržajem proteina) je manji u odnosu na meso kontrolne i eksperimentalnih grupa I i II. Prosečni tehnološki kvalitet mesa grudi II eksperimentalne grupe odgovara „normalnom kvalitetu“, prema parametrima i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa grudi, dok je meso grudi kontrolne i eksperimentalnih grupa I i III prosečno BMV odnosno TČS kvaliteta.

Ključne reči: brojleri, izoenergetske smeše, nivo proteina, kvalitet trupa i mesa

EFFECTS OF BROILER ISOENERGETIC DIETS, WITH DIFFERENT PROTEIN ORIGIN AND CONTENT, ON CARCASSES AND MEAT QUALITY

Effects of isoenergetic broiler diets with different origin and content of protein on carcasses and meat quality were investigated. Broilers of hybrid line Hybro were used for investigation. Broilers of experimental group I (diet with highest protein content from soy and sunflower meal) had highest final live weight ($P < 0.05$) comparing to control and other experimental groups. Results obtained by cutting of chicken carcasses on main parts showed that lowest ($P < 0.05$) portion of breast and leg meat was in carcasses in experimental group III (diet with lowest content of protein from oil crops). Also, experimental group III had lowest portion of meat in breast and leg. Differences in chicken diets formulation showed influence on nutritive and technological quality of breast and leg meat. Protein content in breast and leg meat in experimental group III (diet with lowest content of protein) was lower than in control and experimental groups I and II. According to parameters and criteria for meat quality determination the average technological quality of breast meat in experimental group II was "normal", while breast meat from control and experimental groups I and III was on average PSE and DFD quality.

Key words: chicken, isoenergetic diets, protein level, carcass and meat quality

UVOD

Hraniva koja se koriste u ishrani brojlera mogu biti različitog sastava, a svi sastojci nisu podjednako potrebni organizmu. Dobro izbalansirana hrana u pogledu sadržaja hranljivih sastojaka, prema potrebama pojedinih kategorija,

Dr Natalija Džinić, Dr Ljiljana Petrović, Mr Marija Jokanović, Dr Vladimir Tomović, Dipl. inž. Snežana Savatić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1; Mr Slavica Sredanović, Dr Jovanka Lević, Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Email: natadzin@uns.ac.rs

uslov je za njihovu racionalnu iskoristljivost i ugradnju u telo.

U ishrani brojlera se koriste dve vrste smeša (početne i završne), a kao osnovne komponente u smešama su najčešće kukuruz, sojina sačma i riblje brašno. Brojleri mogu da se tove smešama sa dva nivoa energije (obrokom velike i obrokom male energije). Smešama velike energije se dodaju masti, ulja, loj, ili mešavine (1). Intenzivan porast i brzo povećanje telesne mase kod brojlera zahtevaju izbalansirani nivo i odnos energije i proteina. Nivo energije i proteina utiče na proizvodna svojstva, prirast, konverziju, dužinu tova, kao i na kvalitet trupa i mesa (2).

S obzirom da je ograničena upotreba mesnog i koštanog brašna u ishrani životinja, kao i povećana potražnja sojinih hraniva, neophodno je uključivanje i drugih izvora proteina u cilju ekonomičnosti i balansa hraniva. Suncokret je najbolji izvor visoko vrednih proteina u našoj zemlji i najpogodniji za supstituciju drugih uvoznih proteinskih sirovina u hraniva. Suncokretova sačma, kao sporedni proizvod industrije ulja, zauzima značajno mesto u ishrani živine (3). Međutim, proteini suncokretove sačme ne sadrže dovoljno lizina, i stoga se ovo hranivo mora dopuniti lizinom da bi se dobio kompletan biljni protein (4).

Termin "kvalitet mesa" uopšteno posmatrano podrazumeva veliki broj karakteristika mesa koje ukazuju na podobnost mesa za konzumiranje, preradu ili dalje skladištenje. Kvalitet mesa zavisi od više, međusobno povezanih faktora koji uključuju i uslove proizvodnje mesa. Jedan od bitnih proizvodnih uslova je ishrana životinje. Uzimajući u obzir mnogobrojna dosadašnja saznanja o ishrani i kvalitetu mesa, nameće se zaključak da je ishrana, zajedno sa genotipom, optimalno sredstvo za dobijanje željenog kvaliteta mesa (5).

Pri određivanju kvaliteta od presudnog značaja su dva momenta i to definisanje pokazatelje na osnovu kojih se izražavaju pojedinačna svojstva kvaliteta i kvantifikovano izražavanje tih karakterističnih svojstava u odnosu na opšti kvalitet. Ocena kvaliteta je potpunija, ukoliko je ispitan i definisan veći broj svojstava.

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

Voda, proteini, masti, slobodne aminokiseline i masne kiseline su najvažniji sastojci mesa i njihov kvalitativan i kvantitativan odnos određuje kvalitet, odnosno, nutritivnu vrednost mesa (6).

S obzirom na navedeno, postavljen je cilj ovog rada da se ispita uticaj četiri izoenergetski formulisana obroka različitog izvora i nivoa proteina na kvalitet trupa, odnosno na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa brojlera.

MATERIJAL I METODE RADA

Ispitivanja u ovom radu su izvedena po grupno-kontrolnom sistemu na brojlerima hibridne linije Hybro, u eksperimentalnoj biološkoj laboratoriji Tehnološkog fakulteta. Brojleri su uzgajani u podnom sistemu držanja i hranjeni i pojeni *ad libitum*. U toku tova brojleri su hranjeni smešama na bazi kukuruza, sojine i suncokretove sačme, brašna lucerke, ribljeg brašna i sojinog ulja. Kontrolni (K) i eksperimentalni obroci (I, II, i III) su bili izoenergetski, a razlikovali su se po nivou i izvoru sirovih proteina u hrani. Sastav, nutritivna i energetska vrednost eksperimentalnih obroka prikazani su u tabeli A.

Na početku ogleada brojleri su individualno izmereni i ujednačeni po prosečnoj masi. Telesna masa brojlera je registrovana na početku i na kraju tova brojlera, nakon 42. dana. Brojleri su nakon 12 sati gladovanja zaklani i obavljene su operacije: iskrvarenje, šurenje, čupanje perja i vađenje unutrašnjih organa, kao i hlađenje. Po deset trupova pilića "spremnih za roštilj" iz svake grupe su raseceni na osnovne anatomske delove (Pravilnici: Sl. list SFRJ, br.1/81 i 51/88): grudi, batac sa karabatakom, leđa sa karlicom, krila i abdominalno masno tkivo i mereni. Relativne mase osnovnih anatomskih delova izražene su u odnosu na ohlađeni trup "spreman za roštilj". Nakon toga je obavljeno otkoštavanje grudi i bataka sa karabatakom na osnovna tkiva (meso, koža, kosti) radi utvrđivanja prinosa mesa grudi i bataka sa karabatakom i za utvrđivanje nutritivnog i tehnološkog kvaliteta mesa. Osnovni hemijski sastav mesa je utvrđen određivanjem sadržaja vode (7), proteina (8), slobodne masti (9) i ukupnog pepela (10). Tehnološki kvalitet mesa je utvrđen određivanjem vrednosti pH_k , sposobnosti vezivanja vode (SVV_k), boje_k i kala toplotne obrade (KTO). Vrednost pH_k mesa je određena 24 sata *post mortem* (p.m.) portabl pH-metrom ULTRA X. Sposobnost vezivanja vode (SVV_k) mesa grudi i bataka sa karabatakom je određena metodom kompresije, a izražena je u % vezane vode i u cm^2 (11). Boja mesa je određena na svežem preseku 24 časa p.m. uređajem Minolta Chroma Meter CR-400, a karakteristike boje su iskazane u $CIEL^*a^*b^*$ sistemu - svetloća - L^* (12). Kalo toplotne obrade izražen u % utvrđen je merenjem mase uzorka mesa pre i

nakon toplotne obrade (pećnica 45 minuta, 175°C). U cilju pravilne interpretacije rezultata dobijeni podaci su statistički obrađeni izraču-

navanjem: aritmetičke sredine (\bar{x}), standardne devijacije (σ) i značajnost razlika između aritmetičkih sredina (Dankanov test) (13).

Tabela A. Sastav, nutritivna i energetska vrednost obroka
Table A. Compositon, nutritive and energetic value of diets

Osnovni sastojci / Main components	Grupa/Group							
	Od 1. do 21. dana / From 1st to 21st day				Od 21. do 42. dana/ From 21st to 42nd day			
	K	I	II	III	K	I	II	III
Kukuruz	51.88	44.08	55.27	59.92	56.80	54.80	63.28	68.44
Sojina saćma	24.49	32.82	25.85	21.70	21.70	23.0	15.0	10.0
Suncokretova saćma	3.0	3.0	3.0	-	6.0	6.0	6.0	7.0
Brašno od lucerke	3.0	1.57	3.0	5.0	4.0	4.0	4.8	4.8
Riblje brašno	9.0	9.0	3.0	2.89	1.5	2.0	1.5	1.0
Sojino ulje	4.87	6.0	5.2	4.69	5.8	6.0	4.7	3.8
Izračunata hranljiva vrednost								
Sirovi protein [%]	23	23.95	19.9	17.60	18.07	18.08	16.12	14.15
Sirova celuloza [%]	3.77	3.63	3.93	3.75	4.92	4.96	4.83	4.76
Kalcijum [%]	1.15	1.15	1.15	1.20	1.08	1.10	1.08	1.06
Usvojivi fosfor [%]	0.72	0.7	0.70	0.76	0.72	0.74	0.74	0.72
D-Metionin [%]	-	-	0.09	0.21	-	-	0.10	0.16
Lizin [%]	-	-	0.25	0.5	-	-	0.32	0.50
Metabolička energija [MJ/kg]	12.98	13	12.98	13	13.20	13.20	13.20	13.20

REZULTATI I DISKUSIJA

Najveća završna masa od 1925.8 g utvrđena je kod eksperimentalne grupe brojlera I (sa najvećim sadržajem proteina iz uljarica) i to statistički značajno veća ($P < 0.05$) u odnosu na završnu masu brojlera kontrolne grupe K (1844.4 g), i oglednih grupa II (1820.8) i III (1608.8) kako se uočava u Tabeli 1.

Tabela 1. Početna i završna telesna masa brojlera kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 1. Start and final live weight of broilers from control and experimental groups

Eksperimentalni period/ Experimental period	Grupa/Group			
	K	I	II	III
Telesna masa (g)/Live weight (g)				
Početni	47.6	47.5	47.5	47.8
Završni	1844.4 ^b	1925.8 ^a	1820.8 ^c	1608.8 ^d

^{a,b,c,d} - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike $P < 0.05$

Ispitivanjem količine delova dobijenih klanjem brojlera kontrolne i eksperimentalnih grupa (Tabela 2) utvrđeno je da je 1303 g najveća masa ohlađenog trupa "spremnog za roštilj", i to kod brojlera I eksperimentalne grupe, a da je 1154 g najmanja masa ohlađenog trupa i to kod brojlera III eksperimentalne grupe. Međutim, utvrđene numeričke razlike nisu značajne ($P > 0.05$). Vrednosti randmana klanja kreću se u rasponu od 67.3 do 69.01% i vrednosti su u saglasnosti sa rezultatima iz literature (14, 15).

Ispitivanjem kvaliteta trupa (Tabela 3) kontrolne i eksperimentalnih grupa brojlera utvrđeno je da je najveća masa grudi (385 g) kod brojlera eksperimentalne grupe I i to statistički značajno ($P < 0.05$) veća u odnosu na masu grudi brojlera grupe III (321 g), kao i u odnosu na masu grudi pilića kontrolne grupe K i eksperimentalne grupe III ($P > 0.05$). Najveća masa bataka sa karabatakom od 399.5 g utvrđena je kod brojlera II eksperimentalne grupe, a najmanja, statistički značajno manja ($P < 0.05$) 360 g, kod brojlera III grupe gde je u ishrani upotrebjeno hranivo sa najnižim sadržajem proteina poreklom iz sojine i

suncokretove sačme. Iz podataka u istoj tabeli se uočava da je najmanja masa abdominalne masti 25 g utvrđena kod eksperimentalne grupe brojlera I, a najveća 43.2 g kod brojlera II grupe.

Utvrđene numeričke razlike u masi abdominalne masti kontrolne i eksperimentalnih grupa brojlera nisu značajne ($P > 0.05$).

Tabela 2. Srednje vrednosti žive mase i mase ohlađenog trupa brojlera (n=10) kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 2. Average values of live weight and chilled carcasses of broilers from control and experimental groups (n=10)

Grupa/ Group	Živa masa ^{ns} / Live weight (g)	Živa masa/ Live weight (%)	Masa trupa ^{ns} / Mass of carcass (g)	Masa trupa (randman)/ Mass of carcass (%)
	X±SD		X±SD	
K	1887±92.5	100	1272 ±78.5	67.39
I	1917±105.73	100	1303± 62.9	68.01
II	1876±70.1	100	1295±73.3	69.01
III	1680±51.96	100	1154±33.86	68.61

^{ns}- razlike nisu statistički značajne ($P > 0.05$)

Tabela 3. Srednje vrednosti rezultata dobijenih rasecanjem trupova pilića (n=10) kontrolne i eksperimentalnih grupa na osnovne delove

Table 3. Mean values of results obtained by cutting of chicken carcasses (n=10) on main parts

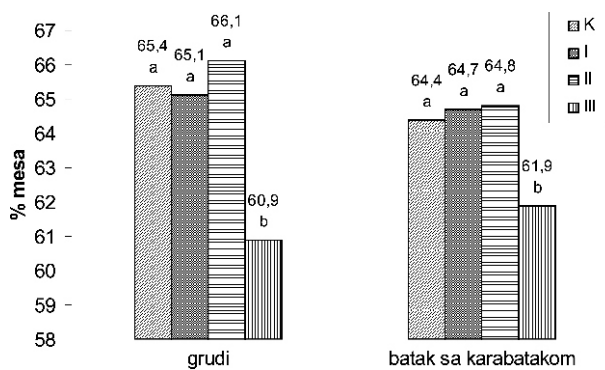
Grupa/ Group	Masa grudni/ Breast mass (g)	Masa bataka sa karabatakom/ Mass of whole leg (g)	Masa leđa sa karlicom/ Mass of back portion and tail end (g)	Masa krila/ Mass of wings (g)	Masa abdominalne Masti/ Mass of ab- dominal fat (g)
	X±SD	X±SD	X±SD	X±SD	X±SD
K	370 ^a ±34	399 ^a ±29.6	319±21.5	151±14.7	33 ±12.0
I	385 ^a ±23.3	398.5 ^a ±26.9	330.5±30.6	164±9.7	25±11.1
II	370.5 ^a ±29.9 2829.99	399.5 ^a ±21.5	323±25.4	160±7.8	43.2±7.5
III	321 ^b ±19.2	360 ^b ±16.1	292.6±20.5	143.4±10.9	38±9.1

^{a,b} - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike $P < 0.05$

Ispitivanje udela (%) mesa u najvažnijim delovima trupa (grudima i batak sa karabatakom) prikazano je na Grafiku 1. Grudi i batak sa karabatakom brojlera eksperimentalne grupe II imali su najveći udeo (66.13%, odnosno 64.83%) mesa u odnosu na ostale eksperimentalne grupe. Udeo mesa grudi i bataka sa karabatakom pilića eksperimentalne grupe III (sa najmanjim sadržajem proteina iz sojine sačme) je značajno manji ($P < 0.05$) u odnosu na udeo mesa grudi i bataka sa karabatakom kontrolne i eksperimentalnih grupa I i II.

Ispitivanjem osnovnog hemijskog sastava mesa grudi (Tabela 4) utvrđeno je da je sadržaj vode u mesu grudi najniži u eksperimentalnoj grupi I i iznosi 72.6%, a najviši i to 74.43% u grupi III. Iz podataka u istoj tabeli se može uočiti

da je najniži sadržaj proteina od 22.39% utvrđen u eksperimentalnoj grupi III (hrana sa najnižim sadržajem proteina), a da je najveći sadržaj proteina u mesu grudi kontrolne grupe i iznosi 23.68%. Dalje, u istoj tabeli se vidi da je sadržaj slobodne masti u mesu grudi u intervalu od 2.04% (III) do 3.42% (I). Takođe se uočava da je srednja vrednost ukupnog pepela mesa grudi pilića u rasponu od 0.97 (II) do 1.13% (K). Rezultati osnovnog hemijskog sastava mesa grudi su u saglasnosti sa nalazima koje navode mnogi autori (14,15,16,17,18) prema kojima pileće meso sadrži cca 23% proteina i 1.5% ukupnog pepela. Abeni i Bergoglio (19) su ustanovili da meso grudi brojlera različitih hibrida sadrži 74.81-75.50% vode i 1.85-2.78% masti.



a, b - različita slova ukazuju na statistički značajne razlike $P < 0.05$

Grafik 1. Procenat mesa u grudima i bataku sa karabatakom kontrolne i eksperimentalnih grupa (n=10)

Figure 1. Mean values of meat portion in breast and leg of broiler from control and experimental groups (n=10)

Tabela 4. Rezultati osnovnog hemijskog sastava i tehnoloških svojstava mesa grudi pilića (n=10) kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 4. Mean values of chemical composition and technological characteristics of breast meat of broilers from control and experimental groups (n=10)

Grupa/ Group	K	I	II	III
Osnovni hemijski sastav mesa grudi / Chemical composition of breast meat (%)				
Voda	73.11	72.6	72.74	74.43
Proteini	23.68	22.97	22.96	22.39
Slobodna mast	2.09	3.42	3.33	2.04
Ukupni pepeo	1.13	1.05	0.97	1.01
Tehnološka svojstva mesa grudi/ Technological parameters of breast meat				
pH _k	5.78	5.78	5.98	5.95
SVV _k (%)	71	73	79	75
bojek (L*)	54.96	55.29	50.50	45.30
KTO (%)	23.15	21.92	22.67	22.35

Ispitivanjem tehnoloških svojstava mesa grudi (Tabela 4) utvrđeno je da su mišići grudi pilića ogleadne grupe II imali najvišu prosečnu vrednost pH_k 5.98, dok su grudi mišića kontrolne K i ogleadne grupe I imali najnižu prosečnu vrednost pH_k 5.78. Prosečne vrednosti pH_k mišića grupe K i I ukazuju na meso izmenjenog kvaliteta, prema parametrima i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa. Naime Ristić (20), na osnovu vrednosti pH_k razlikuje tri kvaliteta muskulature grudi BMV (bledo, meko i vodnjikavo)-PSE

(pale, soft, exudative): pH_k = 5.6 – 5.7, TČS (tamno, čvrsto i suvo)-DFD (dark, firm, dry): pH_k = 6.4 – 6.7 i “normalno”- (crveno-ružičasto, čvrsto, nevodnjikavo)-RFN (reddish-pink, firm, non exudative): pH_k = 5.9 – 6.2, a grupa autora iz Brazila (21) navode da je PSE meso grudi kada je pH_k < 5.8, a “normalno” ako je pH_k > 5.8. Iz iste tabele se uočava da je najniža prosečna vrednost SVV_k mesa grudi pilića u % utvrđena kod grupe K i iznosi 71%, dok je najviša SVV_k mesa grudi pilića utvrđena kod grupe II i iznosi 79%. Iz rezultata predočenih u Tabeli 4 vidi se da su prosečno najsvetliji mišići grudi eksperimentalne grupe I sa svetloćom (L*) od 55.29 dok su prosečno najtamniji mišići eksperimentalne grupe III sa svetloćom (L*) od 45.30. Na osnovu parametara svetloće L* i kriterijuma (22) prema kojima je meso svetlije od „normalnog“: L* > 53 „normalno“: 48 < L* < 52 i tamnije od normalnog: L* < 46, i prema kojima je PSE (+): L* > 52 i PSE (-): L* < 49, (21), meso grudi pilića kontrolne grupe K i eksperimentalne grupe I je prosečno izmenjenih PSE svojstava, a meso grudi pilića III eksperimentalne grupe tamnije od normalnog odnosno DFD svojstava. Nadalje se uočava u istoj tabeli da je kalo toplotne obrade mesa grudi u intervalu od 21.92% kod eksperimentalne grupe I do 23.15% kod kontrolne grupe K.

Tabela 5. Rezultati osnovnog hemijskog sastava i tehnoloških svojstava mesa bataka sa karabatakom pilića (n=10) kontrolne i eksperimentalnih grupa

Table 5. Mean values of chemical composition and technological characteristics of leg meat of broilers from control and experimental groups (n=10)

Grupa	K	I	II	III
Osnovni hemijski sastav mesa bataka sa karabatakom/ Chemical composition of leg meat (%)				
Voda	70.78	70.43	67.35	70.15
Proteini	18.63	18.18	18.34	17.70
Slobodna mast	9.72	10.51	13.42	11.28
Ukupni pepeo	0.87	0.88	0.89	0.87
Tehnološka svojstva mesa bataka sa karabatakom/ Technological parameters of leg meat				
pH _k	6.19	6.18	6.31	6.30
SVV _k (%)	58	76	64	68
bojek (L*)	47.98	50.25	45.96	37.86
KTO (%)	23.38	22.82	24.74	24.25

Prosečni tehnološki kvalitet mesa grudi II eksperimentalne grupe, prema parametrima i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa grudi (pH_k , $boja_k$) odgovara „normalnom kvalitetu“. Meso grudi kontrolne i eksperimentalne grupa I i III prosečno odgovara nešto slabijem kvalitetu. Analizom svetloće L^* , utvrđeno je da je meso grudi pilića kontrolne i eksperimentalne grupe I svetlije od mesa grudi „normalnog kvaliteta“ (II eksperimentalna grupa) odnosno meso je BMV kvaliteta (bledo, meko i vodnjikavo), a meso grudi III eksperimentalne grupe je tamnije, odnosno TČS kvaliteta (tamno, čvrsto i suvo).

U Tabeli 5. prikazani su rezultati osnovnog hemijskog sastava i tehnološka svojstva mesa bataka sa karabatakom pilića kontrolne i oglednih grupa. U Tabeli 5 se uočava da je sadržaj vode u mesu bataka i karabataka manji u odnosu na meso grudi (Tabela 4) i u rasponu je od 67.35% do 70.78%. Takođe je i sadržaj proteina u mesu bataka sa karabatakom niži u odnosu na meso grudi (Tabela 4) i iznosi 17.7% kod mesa bataka sa karabatakom pilića eksperimentalne grupe III do 18.63% kod mesa kontrolne grupe pilića. Uočava se da je sadržaj slobodnih masti u mesu bataka sa karabatakom veći u odnosu na meso grudi i u rasponu je od 9.72% (I) do 13.42% (II). Meso bataka sa karabatakom sadrži manje proteina od mesa grudi (23), a prosečno sadrži 74.5% vode, 4.67% masti i 19.8% proteina, odnosno 72.35% vode, 9.24% masti, 17.50% proteina i 1.05% ukupnog pepela (24). Nadalje se uočava da su utvrđene vrednosti pH_k u mesu bataka sa karabatakom pilića kontrolne i oglednih grupa u rasponu od 6.19 (K) do 6.31 (II). Iz rezultata predloženih u Tabeli 5 vidi se da su prosečno najsvetliji mišići bataka sa karabatakom eksperimentalne grupe I sa svetloćom (L^*) od 50.25 dok su prosečno najtamniji mišići eksperimentalne grupe III sa svetloćom (L^*) od 37.86. Nadalje se uočava u istoj tabeli da je kalo toplotne obrade mesa bataka sa karabatakom nešto veći od kala toplotne obrade grudi i u intervalu je od 22.82% kod eksperimentalne grupe I do 24.74% kod eksperimentalne grupe II.

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata ispitivanja može se zaključiti da je najveća završna masa ($P < 0.05$) utvrđena kod eksperimentalne grupe pilića I (obrok sa najvećim sadržajem proteina sojine i suncokretove sačme) u odnosu na ostale grupe kao i da je udeo mesa grudi i bataka sa karabatakom pilića eksperimentalne grupe III (obrok sa najmanjim sadržajem proteina sojine sačme)

značajno manji ($P < 0.05$) u odnosu na udeo mesa ostalih grupa.

Razlike u formulaciji obroka, pre svega u količini sojine i suncokretove sačme u ishrani brojlera su ispoljile uticaj na nutritivni i tehnološki kvalitet mesa grudi i bataka.

Sadržaj proteina u mesu grudi i bataka sa karabatakom eksperimentalne grupe III (obrok sa najmanjim sadržajem proteina) je manji u odnosu na meso ostalih grupa.

Prosečni tehnološki kvalitet mesa grudi II eksperimentalne grupe je „normalnog kvaliteta“. Meso grudi kontrolne K i eksperimentalnih grupa I i III prosečno odgovara nešto slabijem kvalitetu, prema parametrima i kriterijumima za utvrđivanje kvaliteta mesa grudi (pH_k , $boja_k$). Analizom svetloće L^* , utvrđeno je da je meso grudi pilića kontrolne K i eksperimentalne grupe I svetlije od mesa grudi „normalnog kvaliteta“ (II eksperimentalna grupa) odnosno meso je BMV kvaliteta (bledo, meko i vodnjikavo), a meso grudi III eksperimentalne grupe je tamnije, odnosno TČS kvaliteta (tamno, čvrsto i suvo).

LITERATURA

1. Petrović, V.: Živinarstvo, Naučna knjiga, Beograd, 1988.
2. Cmiljanić, R., Z. Pavlovski, M. Vlahović, Nova dostignuća u ishrani živine – odnos energije i proteina u obrocima za ishranu pilića, Biotehnologija u stočarstvu, 147-152 (1995).
3. Lević, J., S. Sredanović, O. Djuragić, N. Džinić, Formulation of new diets for sustainable poultry farming, PTEP 13: (3) 244-246 (2009)
4. Lević, J., S. Stojanović, M. Vukić-Vranješ, S. Sredanović, N. Džinić, Lj. Lević, Influence of L-lysine monochloride on the nutritive value of decellulosed sunflower meal in broiler feeding. Advances in oils and fats, antioxidants and oilseed by-products, EDS. SS Koseoglu, K.C. Rhee, and R.F. Wilson, AOCS Press, Campaign, Illinois, USA, 236-240, 1998.
5. Andersen, H.J., N. Oksbjerg, J.F. Young, M. Therkildsen, Feeding and meat quality – a future approach, Meat Science, 70, 543-554 (2005).
6. Rašeta, J., M. Dakić, Higijena mesa, Veterinarski fakultet, Beograd. 1994.
7. JUS ISO 1442: Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja vode. 1997.
8. JUS ISO 937: Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja azota. 1991.
9. JUS ISO 1443: Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja slobodne masti. 1997.

10. JUS ISO 936: Meso i proizvodi od mesa – Određivanje ukupnog pepela. 1998.
11. Grau, R., R. Hamm, Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbindung im Muskel. *Naturwissenschaften*, 40, 29-30 (1953).
12. Robertson, A.R.: The CIE 1976 Color-Difference formulae. *Color Research Applied*, 2, 7, 1977.
13. Hadživuković, S., Statistički metodi, Drugo prošireno izdanje, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, ss 1-584, 1991.
14. Džinić N., Uticaj sintetskih aminokiselina na prinos i kvalitet pilećeg mesa. Magistarski rad, Novi Sad, 1991.
15. Kovačević D. D., Kemija i tehnologija mesa i ribe. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2001.
16. Pavlovski V.A., J.E. Palmin, Biohemija mjesa. Pišćepromizdat, Moskva, 1973.
17. Perić, V., S. Karan-Đurđić, M. Dakić, Hemijski sastav i biološka vrednost belog i crvenog mesa brojlera različitih klasa. *Tehnologija mesa*, 7-8, 237-242, (1984).
18. Ristić, M.: *Die Fleischwirtschaft*, 10, 1870, 1997.
19. Abeni, F., G. Bergoglio, Characterization of different strains of broiler chicken by carcass measurements, chemical and physical parameters and NIRS on breast muscle, *Meat Science*, 57: (2) 133-137 (2001).
20. Ristić, M.: Faktori koji utiču na kvalitet mesa brojlera: trajanje tova, transport i hlađenje. *Tehnologija mesa*, 7-8, 227-235, 1981.
21. Lara, J.A.F., A.L. Nepomuceno, M.C. Ledur, E.I. Ida, M. Shimokomaki, Chicken PSE (Pale, Soft, Exudative) meat. Mutations in the ryanodine receptor gene. *Proceedings of 49th International congress of meat science and technology, 2nd Brazilian congress of meat science and technology*, 79-81, 2003.
22. Qiao, M., D.L. Fletcher, D.P. Smith, J.K. Nortchet, The effects of broiler breast meat color on pH, moisture, water-holding capacity and emulsification capacity, *Poultry Science*, 80, 676-680 (2001).
23. Ristić, M., K. Damme, P. Freudenreich, Einfluss phyto gener Futterzusatzstoffe auf die Qualität von Geflügelfleisch, *Tehnologija mesa*, 46 (1-2) 51-55 (2005).
24. Đorđević, M., Uticaj supstitucije ribljev brašna dehidrovanim brašnom larvi domaće muve (*Musca domestica* L.) na proizvodne rezultate i kvalitet mesa brojlera, Doktorska disertacija, Fakultet veterinarske medicine, Univerzitet u Beogradu, 2005.

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

OILSEED PRODUCTION AND PROCESSING OF TURKEY

Yalcin Kaya, Veysel Kaya, Mukadder Ustun Kaya, Arif Semerci

Turkish oilseed production is around 2.0 Million Tons, but started to decrease gradually due to especially lower cotton seed production in recent years. Government support could not be getting the target with still more profitable than cereal crops. Turkey has not enough oil crop production to meet domestic consumption, so almost same quantities of oilseeds are imported. Whereas Turkish crushing capacity is over 6.0 Million Tons, only 50% maximum is used properly. Since the Turkish vegetable oil is mainly revolved around sunflower oil, sunflower becomes the major oilseed crop of Turkey. Turkish vegetable oil production is mostly used to produce liquid oils and the remainder to produce margarine.

Key words: Oil Crops, Vegetable Oil, Processing, Turkey

PROIZVODNJA I PRERADA ULJARICA U TURSKOJ

Proizvodnja uljarica u Turskoj iznosi oko 20 miliona tona, ali je poslednjih godina postepeno počela da opada, naročito proizvodnja semena pamuka.

Proizvedene uljarice ne mogu da zadovolje domaće potrebe, tako da se skoro iste količine i uvoze. Iako kapaciteti prerade u Turskoj iznose preko 60 miliona tona, samo 50% se pravilno iskorišćava. Obzirom da su turska ulja usmerena ka suncokretovom ulju, i suncokret je osnovna uljarica u Turskoj. Prerada je uglavnom usmerena na proizvodnju ulja, a ostatak na proizvodnju margarina.

Ključne reči: Uljarice, biljna ulja, prerada, Turska

INTRODUCTION

Vegetable oils and fats are lipid materials derived from plants. Basically, oils, extracted primarily from seeds are liquid at room temperatures, and fats are solid composed of triglycerides chemically. Vegetable fats and oils classify edible and inedible. Edible ones as olive, sunflower, soybean, canola, etc. are used for cooking, frying, margarine, salad dressing etc. for human food and inedible ones as processed linseed oil, tung oil and castor oil used in lubricants, paints, cosmetics, pharmaceuticals, etc. Vegetable oils are obtained by pressing the seeds and then extracting the oil with steam or water and the remaining part after oil extraction is a valuable feedstuff for livestock as oilseed meals, containing high protein and other residues.

Oil seed production is an important part of the agriculture of many countries; some oil seed

plants grow only in tropical regions such as coconut and oil palm, in Mediterranean region such as olive, and others grow in temperate regions such as sunflower, rapeseed, soybean, etc. Therefore, soybean, canola, cottonseed, peanut, sunflower, palm kernel and copra are the major oil seeds in the world and they were cultivating largely in different parts of the world.

OILSEED PRODUCTION IN TURKEY

Turkey has approximately 2.0 Million MT of oilseeds production and about one million ha cultivated land, but domestic crop size, unfortunately, is getting lower during last 2 seasons with cottonseed (Table 1 and 2). Turkish oilseed crops yields are mostly over worldwide levels since modern farming conditions are carried out in Turkey (Table 3). Although all subsidized policy to increase of oil crops by Turkish Government, farmers prefer to plant more corn and wheat instead of less lucrative cottonseed. However, it is so difficult to say that Government reached the target so far because Turkey imports same amount oil seeds like domestic oil crop produc-

Yalcin Kaya, Arif Semerci, Trakya Agricultural Research Institute
Po. Box: 16, 22100, Edirne, Turkey
Veysel Kaya, Trakya Birlik, Edirne, Turkey
Mukadder Ustun Kaya, Trakya University Havsa Vocational
School, Havsa, Edirne, Turkey

tion (Table 4). The importation amount for oilseeds, vegetable oils and oil seed meals was al-

most 2.02 billion \$ in 2008 to Turkey (TUIK). Cereal crops are still more lucrative than oil crops.

Table 1. Oilseeds Production of Turkey (1000 MT)
Tabela 1. Proizvodnja uljarica u Turskoj (u 1.000 MT)

Oilseeds	2008/09P	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04
Cottonseed	720	1.020	1.340	1.230	1.390	1.335
Sunflower	850	700	850	800	650	600
Soybean	30	25	50	30	50	85
Canola	60	25	13	1	5	7
Groundnut	80	85	77	85	80	85
Sesame	25	23	26	26	23	22
Safflower	2	1	0,40	0,21	0,15	0,17
Linseed	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08	0,11
Total	1.767	1.879	2.356	2.172	2.198	2.134

Sources: Oil World, FAOSTAT, BYSD, USDA, Trakya Birlik

Table 2. Oil Seeds Planted Areas of Turkey (1000 Ha)
Tabela 2. Površine zasejane uljaricama u Turskoj (1.000 ha)

Oil Seeds	2008/09P	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04
Cottonseed	350	520	591	547	640	637
Sunflower	500	480	500	425	395	420
Soybean	8	7	13	10	14	27
Canola	25	11	5	0,7	2	3
Groundnut	25	26	23	26	26	28
Sesame	40	38	40	42	43	44
Safflower	2	1	0,4	0,2	0,2	0,3
Linseed	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Total	950	1.083	1.173	1.051	1.120	1.160

Sources: Oil World, FAOSTAT, BYSD, USDA, Trakya Birlik

Table 3. Oilseeds Yields of Turkey (Ton / ha)
Tabela 3. Prinosi uljarica u Turskoj (t/ha)

Oil Seeds	2008/09P	2007/08	2006/07	2005/06	2004/05	2003/04
Cottonseed	2,06	1,96	2,27	2,25	2,17	2,10
Sunflower	1,70	1,46	1,70	1,88	1,65	1,43
Soybean	3,75	3,57	3,85	3,00	3,57	3,15
Canola	2,40	2,27	2,60	1,71	2,65	2,32
Groundnut	3,20	3,30	3,41	3,29	3,08	3,04
Sesame	0,63	0,60	0,66	0,61	0,53	0,50
Safflower	1,00	0,87	0,92	1,25	0,91	0,68
Linseed	0,40	0,42	0,38	0,49	0,36	0,44

Sources: Oil World Annual/Monthly, FAOSTAT, BYSD, USDA

Table 4. Total oilseed crushing, oil and meal productions by seasons in Turkey
Tabela 4. Ukupna prerada uljarica, proizvodnja ulja i sačme, po sezonama u Turskoj

Seasons	Oil Seeds Production (1000 MT)	Oil Seeds Import (1000MT)	Crushing (1000MT)	Vegetable Oil Production (1000 MT)	Meal Production (1000 MT)
2008/09 P	1.765	2.000	2.645	830	1.495
2007/08	1.879	1.935	2.950	910	1.715
2006/07	2.356	2.165	3.325	930	1.865
2005/06	2.172	1.735	2.920	795	1.600
2004/05	2.198	1.785	2.915	780	1.590
2003/04	2.134	1.400	2.855	775	1.540

Sources: Oil World, Trakya Birlik

Table 5. Sunflower crushing, oil and meal productions by seasons in Turkey
Tabela 5. Prerada suncokreta, proizvodnja ulja i sačme po sezonama u Turskoj

Seasons	Sunflower seed Production (1000 MT)	Sunflower seed Import (1000 MT)	Crushing (1000 MT)	Sun Oil Production (1000 MT)	Sun Meal Production (1000 MT)
2008/09P	850	450	1.300	535	710
2007/08	700	550	1.250	550	690
2006/07	850	470	1.325	545	715
2005/06	800	400	1.145	460	620
2004/05	650	530	1.185	480	640
2003/04	600	670	1.275	510	690

Sources: Oil World, Trakya Birlik

Table 6. Cottonseed crushing, oil and meal productions by seasons in Turkey
Tabela 6. Prerada semena pamuka, proizvodnja ulja i sačme po sezonama u Turskoj

Seasons	Cotton Seed Production (1000 MT)	Cottonseed Import (1000 MT)	Crushing (1000 MT)	Cotton Oil Production (1000 MT)	Cotton Meal Production (1000 MT)
2008/09P	720	20	680	110	335
2007/08	1.020	15	950	150	470
2006/07	1.340	10	1.230	195	600
2005/06	1.230	155	1.275	200	625
2004/05	1.390	60	1.330	210	645
2003/04	1.335	65	1.305	205	640

Sources: Oil World, Trakya Birlik, USDA

Sunflower is the major oilseed crop, both for domestic production and also among the imported oil seeds as crushed in Turkey (Table 5). Domestic sunflower production is not available to meet domestic sunflower oil consumption, so Turkey is the second biggest sunflower seed importer other than European Union in the world.

While cottonseed was the most crushed oilseed crop of Turkey, during last 2 years, crushing was considerably reduced due to lower domestic cottonseed crop size (Table 6). Actually, cottonseed includes only 15–20% of oil content and so no significant change in domestic cotton oil production occurs accordingly.

Table 7. Canola seed crushing, oil and meal productions by seasons in Turkey**Tabela 7.** Prerada kanole, proizvodnja ulja i sačme po sezonama u Turskoj

Seasons	Canola Seed Production (1000 MT)	Canola Seed Import (1000 MT)	Crushing (1000 MT)	Canola Oil Production (1000 MT)	Canola Meal Production (1000 MT)
2008/09P	60	200	240	95	120
2007/08	25	250	250	100	125
2006/07	13	235	220	90	120
2005/06	1	165	150	60	85
2004/05	5	25	25	10	13
2003/04	7	-	7	3	4

Sources: Oil World, Trakya Birlik

Table 8. Soybean crushing, oil and meal productions by seasons in Turkey**Tabela 8.** Prerada soje, proizvodnja ulja i sačme po sezonama u Turskoj

Seasons	Soybean Production (1000 MT)	Soybean Import (1000 MT)	Crushing (1000 MT)	Soy Oil Production (1000 MT)	Soy Meal Production (1000 MT)
2008/09P	30	1.150	375	65	300
2007/08	25	1.340	500	85	400
2006/07	50	1.300	500	75	400
2005/06	30	920	300	50	240
2004/05	50	1.065	325	55	260
2003/04	85	635	220	35	175

Oil Word, Trakya Birlik, USDA

Table 9. Major oilseed imports of Turkey by countries in the last 3 years**Tabela 9.** Uvoz uljarica, po zemljama, u poslednje tri godine

Oilseeds	2006 1000 MT	2006 Million \$	2007 1000 MT	2007 Million \$	2008 1000 MT	2008 Million \$
Soybean	1.016,9	264,8	1.230,1	409,7	1.239,1	647,9
US	637,2	167,8	456,3	147,3	456,2	224,6
Argentina	33,3	8,3	445,8	154,0	520,1	279,4
Brazil	169,6	42,4	99,9	33,6	125,8	74,0
Ukraine	131,9	35,1	141,8	45,1	49,1	23,0
Sunflower	371,5	116,3	596,1	260,2	456,1	365,1
Bulgaria	157,5	44,1	239,0	91,7	225,5	183,9
Romania	96,5	28,7	222,6	93,8	122,4	93,6
Ukraine	7,6	2,1	58,8	35,0	19,0	12,6
Russia	59,9	15,5	-	-	4,0	3,0
Moldova	32,8	9,4	48,6	15,9	27,5	17,9
Cotton Seed	70,2	11,4	7,3	2,3	20,0	6,3
Greece	52,8	8,5	7,1	1,7	19,8	5,7
Canola	184,9	58,4	245,2	103,9	216,3	148,1
Ukraine	98,3	30,9	141,7	61,3	112,8	73,8
Canada	74,3	22,3	8,5	2,8	51,8	39,5
Bulgaria	5,6	1,7	39,2	15,8	29,6	19,1
Total	1.643,5	450,9	2.078,7	776,1	1.931,5	1.167,4

Sources: MUMSAD, TUIK

Turkish canola seed crushing recently started to get higher due to higher demands, especially from biodiesel sector having around 2.0 Million MT of the capacity. Edible canola oil demand is also increasing with lower prices vis-à-vis the main rival of sunflower oil (Table 7). On the other hand, as third oil crop, soybean products are supplied by import (Table 8).

While Turkey imports sunflower seeds mostly from Bulgaria and Romania, soybean seed are coming from US, Brazil and Ukraine (Table 9). On the other hand, cotton seeds are imported from Greece and canola seeds Ukraine, Canada and Bulgaria.

OILSEEDS PROCESSING IN TURKEY

Turkish oilseeds crushing capacities exceed 6 Million Tons and unfortunately maximum half of this capacity is used properly in recent years due to less domestic production and crude oil and meal exports. One of the important reasons for that the biggest sunflower producers Ukraine and Russia in the world as the closest destinations for Turkey started to crush their produced seeds in-

side applying higher export fee to seed exports in recent years. Every year, a new crushing facility is added to the existing around 200 firms occupied with crushing, refinery and margarine but some of them work on all three or two, some of them only one. The new high-capacity modern crushers lower the cost of crushing through economies of scale, forcing smaller crushers with older technology out of business. Low capacity utilization also remains a problem for the industry due to lack of raw materials. Turkish oilseed processors (both crushers and refineries) are mostly located in Trakya - Marmara Region and around, due to that Marmara Region has almost over 70% of sunflower production of Turkey. Aegean region followed it respectively due to higher production on both for cottonseed and olive too. Additionally, Adana and Gaziantep cities were other important areas mostly due cottonseed crops are raised in Cukurova and South Eastern Anatolia region and also for the higher corn production in there (Figure 1). In addition, processors are also located near to ports as Turkey almost imports the same quantity what raised domestically.

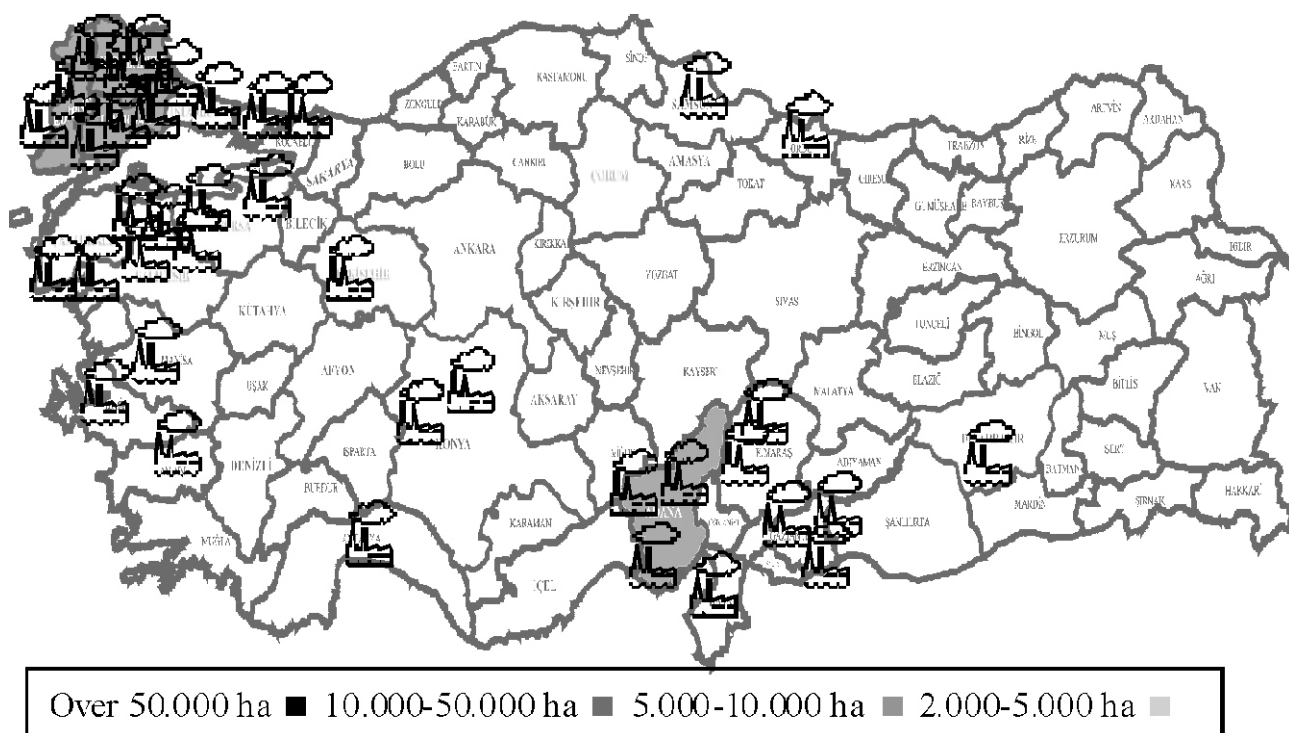


Figure 1. Sunflower areas and oilseed processors by provinces in Turkey (2008) (Trakya Birlik, BYSD, MUMSAD)

Slika 1. Površine pod suncokretom i prerađivači uljarica u Turskoj (2008)

Turkey's vegetable oil production is mostly used to produce liquid oils and the remainder to make margarine (Table 10 and 11). Since sunflower oil is the most consumed vegetable oil in

Turkey, Turkish oilseeds processing is mainly focused on sunflower crop. On the other hand, biodiesel obtained mostly from canola oil is another factor to increase and to direct vegetable oil

need of Turkey but, the acquirments were decreased starting from last year due to lower petrol

prices in the world.

Table 10. The Using purposes of vegetable oils (1000 MT) in Turkey

Tabela 10. Potrošnja biljnih ulja (1.000 MT) u Turskoj

The Usage Type	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Refined Sunflower Oil	537	579	658	705	661	650
Refined Corn Oil	71	102	134	133	120	91
Refined Soybean Oil	35	81	80	70	20	10
Refined Canola Oil	4	5	10	13	20	50
Liquid Total	731	850	929	967	851	831
Margarine Total	419	446	488	534	554	536

Table 11. The using purposes of margarines (1000 MT) in Turkey

Tabela 11. Potrošnja margarina (1.000 MT) u Turskoj

The Usage Type	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Breakfast Margarine	171	160	171	160	161	165	159	158	153
Kitchen Margarine	66	71	65	59	57	65	55	45	51
Industrial Use	163	164	183	200	229	258	321	351	331
Total Consumption	400	394	419	419	446	488	534	554	536

CONCLUSIONS

As domestic oilseeds production is not available to meet domestic requirements, Turkey appears as one of biggest oil seeds / vegetable oils importer country in worldwide arena other than EU -27. Turkish sunflower seed production should be at least 2.0 Millions Ton to meet domestic sunflower oil consumption as well as huge refined sunflower oil demand from Syria and Iraq.

While Turkish government has been paying premium to the farmers to hike domestic oilseed crops plantings (ie, for 2008 crops; 270 TL / Ton for cottonseed, 189 TL / Ton for sunflower, 207 TL / Ton for soybean and canola) (TUGEM), it is quite difficult to say that Government reached the target so far. Unfortunately, cereals are still more lucrative than oilseeds. This means Government should hike the supports to appeal farmers to plant more oilseeds instead of cereals.

Turkish oilseeds production should be enlarged to 4 Million MT minimum, therefore the idle processing capacity (50% minimum) will be recovered accordingly and Turkey will not pay approximately 2 Billion \$ for the import of oilseeds, vegetable oils and oil meals.

LITERATURE

1. BYSD Statistics. 2009. Turkish Vegetable Oils and Fats Industrialists Association. www.bysd.org.tr.
2. FAOSTAT, 2008. FAO Statistics, Food and Agriculture Organization of the United Nations, www.fao.org
3. MUMSAD Statistics, 2009, Turkish Margarine Industrialists Association. www.mumsad.org.tr
4. Oil World Monthly, March 2009. ISTA Mielke GmbH. Hamburg / Germany.
5. www.oilworld.de
6. Oil World Annual 2008. ISTA Mielke GmbH. Hamburg / Germany. www.oilworld.de
7. Sirtioglu, I. 2009. Turkey Oilseeds and Products Update 2009. USDA Foreign Agricultural Service GAIN Report Number: TU9013. www.fas.usda.gov
8. Statistical Database 2009. The Yearbook of Turkish Statistics Institute (TUIK). 2009. Ankara, Turkey. www.tuik.gov.tr
9. Trakya Birlik Statistics. 2009. Foreign Trade Department of Trakya Birlik. Edirne, Turkey. www.trakyabirlik.com.tr
10. Turkish Crop Production Statistics. 2009. www.tugem.gov.tr

OKSIDATIVNE PROMENE NA LIPIDIMA SMRZNUTOG SVINJSKOG MESA TOKOM SKLADIŠTENJA

Ljiljana Petrović, Branislav Šojić, Anamarija Mandić, Tatjana Tasić,
Natalija Džinić, Vladimir Tomović, Snežana Ivanović, Snežana Savatić

U našoj zemlji ne postoji standard kojim se propisuje moguća dužina skladištenja smrznutog mesa u zavisnosti od vrste mesa, temperature skladištenja ili prethodne tehnološke obrade. Skladištenjem mesa dolazi do oksidativnih promena na lipidima, a stepen lipidne peroksidacije u velikoj meri zavisi od napred nabrojanih faktora.

U ovom radu je svinjsko meso za preradu razvrstano u kategorije prema vizuelno procenjenom sadržaju masti, potom je određen osnovni hemijski sastav ovako formiranih kategorija mesa za preradu. Prikazani su rezultati praćenja oksidativnih promena na mastima i promena sadržaja holesterola u klasiranom mesu sa većim sadržajem masti (III, IV i V kategorija) skladištenih na -20 °C nakon smrzavanja na -30 °C, tokom perioda od godinu dana. Kao indikator oksidativnih promena na mastima u ovim uzorcima korišćen je TBA test.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da skladištenjem svinjskog mesa na -20 °C ne dolazi do oksidativnih promena na mastima tokom prvih 3 meseca. Uočene oksidativne promene do 6 meseci skladištenja su prihvatljive, dok se stepen lipidne peroksidacije značajno povećava tokom daljeg skladištenja. Sadržaj holesterola u ispitanim uzorcima mesa III, IV i V kategorije tokom skladištenja od 12 meseci je blago opadao i imao je isti trend za sve ispitane kategorije mesa.

Dobijeni rezultati potvrđuju da stepen lipidne peroksidacije zavisi od dužine skladištenja smrznutog mesa i sadržaja masti u mesu, te ukazuju na potrebu usaglašavanja postojećih nacionalnih propisa sa međunarodnim.

Ključne reči: smrznuto svinjsko meso, vreme skladištenja, oksidativne promene, TBA test, holesterol.

OXIDATIVE CHANGES IN LIPIDS IN FROZEN PORK MEAT DURING STORAGE

Standards for storage time of frozen meat depending on meat kind, temperature of storing or pretreatment of meats in our country are lacking. Meat storage induces oxidative changes of lipids, and peroxydation degree in considerable degree depends on the mentioned factors.

In this study, pork meat was classified into categories defined by visual estimations of their fat content, followed by determination of basic chemical composition of so formed categories of meat for processing. Results of determination of oxydative changes in fats and content of cholesterol of classified meats with higher fat content (III, IV and V category) frozen at -30°C and stored at -20°C, were followed during the period of one year. The TBA test was used as indice for oxidative changes of fats of these samples.

On the basis of the obtained results, it is possible to conclude that there were no oxidative changes in first three months of storage of pork at -20°C. The oxidative changes observed up to 6 months of storage are considered as acceptable, however, the longer storage periods resulted in significant increase of lipid peroxydation. The content of cholesterol in investigated samples of meat from III, IV and V category during storage till 12 months slowly decreased, and had the same trend for all meat categories.

The obtained results confirme that the degree of lipid peroxydation depends on the storage time and fat content of meat and point to necessity for harmonization of national regulations with the international ones.

Key words: frozen pork meat, storage time, oxydative changes, TBA test, cholesterol

Dr Ljiljana Petrović, Branislav Šojić, dipl. inž., dr Natalija Džinić, dr Vladimir Tomović, Snežana Savatić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad; dr Anamarija Mandić, Tatjana Tasić, dipl. inž., Institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad; dr Snežana Ivanović, Naučni institut za veterinarstvo, Univerzitet u Beogradu, Autoput za Zagreb 3, 11000 Beograd.

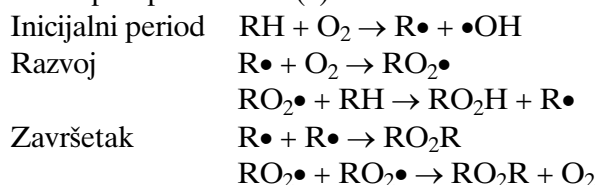
UVOD

Ohlađeno svinjsko meso se može smrzavati, a potom skladištiti u smrznutom stanju tokom kraćeg ili dužeg vremenskog perioda, radi potrošnje nakon kulinarne obrade ili se može

koristiti za dalju industrijsku preradu. U našoj zemlji ne postoji standard kojim se propisuje moguća dužina skladištenja smrznutog mesa u zavisnosti od vrste mesa, temperature skladištenja ili prethodne tehnološke obrade. Skladištenjem smrznutog mesa dolazi do oksidativnih promena na lipidima, a dugotrajno skladištenje dovodi do značajnog umanjenja kvaliteta mesa i proizvoda (1).

Oksidativna razgradnja lipida mišića obuhvata oksidaciju nezasićenih masnih kiselina, naročito polinezasićenih masnih kiselina.

Polinezasićene masne kiseline koje imaju 3 ili više dvostrukih veza su pre svega vezane za fosfolipide i bitne su za razvoj karakterističnog stadijuma ukusa u mišiću. Oksidacija nezasićenih masnih kiselina odvija se preko sledećeg mehanizma po tipu radikala (2):



Rezultujući slobodni radikali lipida ($R\bullet$) reaguju sa kiseonikom pri čemu se stvaraju peroksi radikali ($ROO\bullet$). U tom početnom procesu, $ROO\bullet$ reaguje sa više RH i nastaju hidroperoksidi lipida ($ROOH$) koji su osnovni primarni proizvodi oksidacije. Primarni proizvodi oksidacije estara masnih kiselina, hidroperoksidi, izgleda da su bez ukusa i mirisa. Međutim, njihovim daljim razlaganjem nastaje veliki broj karbonilnih jedinjenja, kiselina i drugih proizvoda. Mnogi od sekundarnih produkata oksidacije imaju relativno malu molekulsku masu, a sva ta jedinjenja doprinose neželjenim promenama ukusa i mirisa (2).

Prisustvo produkata oksidacije holesterola i masnih kiselina u hrani sve više je predmet interesovanja ljudske populacije. Produkti oksidacije holesterola povezani su sa razvojem ateroskleroze i koronarne bolesti srca, utiču na oštećenje ćelijske membrane i promene njene permeabilnosti (3).

Holesterol je relativno stabilno jedinjenje, ali može da se oksiduje pod ekstremnim uslovima.

Na oksidaciju holesterola u hrani utiču faktori kao što su temperatura i vreme skladištenja, način pakovanja kao i struktura lipida (4).

Smit (5) je zaključio da hidroperoksidi polinezasićenih masnih kiselina nastali za vreme lipidne oksidacije ubrzavaju oksidaciju holesterola. O autoksidaciji holesterola dosta je raspravljano, ali tek sa razvojem GC-MS-C kombinacije izolovani su i identifikovani njegovi proizvodi oksidacije (2).

Količina i sastav produkata oksidacije holesterola u mesu znatno varira u zavisnosti od vrste životinje i vremena skladištenja. Produkti oksidacije holesterola 7α -hidroksiholesterol, 7β -hidroksiholesterol, i 7-ketoholesterol i α -epoksid pro-nađeni su i u svežem svinjskom mesu na samom početku skladištenja (6).

Prema važećem Pravilniku o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa (7), meso papkara i kopitara za preradu razvrstava se prema količini masnog i vezivnog tkiva na četiri kategorije. Predlog za izmenu Pravilnika dat na osnovu izučavanja u okviru projekta „Proizvodnja i priprema svinjskog mesa za veleprodaju, maloprodaju, industriju gotove hrane i preradu“ (8) svinjsko meso za preradu, prema količini masnog tkiva i sadržaju proteina, razvrstava na šest kategorija te su istim preciznije definisani zahtevi kvaliteta.

Iz činjenice da ne postoji propis o dužini skladištenja smrznutog mesa, što je od posebnog značaja kada je smrznuto meso namenjeno izradi fermentisanih sušenih kobasica, čija izrada dugo traje, a potom se mogu i duže skladištiti, na relativno visokoj temperaturi ($+15^\circ C$) (9), a uzimajući u obzir predlog Pravilnika za kategorizaciju mesa, proistekao je cilj ovog rada, tj. da se ispituju oksidativne promene na mastima u klasiranom smrznutom svinjskom mesu za preradu tokom dugotrajnog skladištenja. Za ispitivanje su korišćeni uzorci sa većim sadržajem masti (III, IV i V kategorija), skladišteni na $-20^\circ C$, nakon smrzavanja na $-30^\circ C$, tokom perioda od godinu dana. Kao indikator oksidativnih promena na mastima u ovim uzorcima korišćen je TBA test, odnosno promena sadržaja holesterola.

MATERIJAL I METODE

Rasecanje i otkoštavanje svinjskih polutki, klasiranje mesa za preradu, te smrzavanje i skladištenje smrznutog mesa obavljeno je u pogonu Industrije mesa „Carnex“ u Vrbasu, a sva hemijska ispitivanja su obavljena na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Rasecanje polutki je obavljeno na osnovne anatomske delove, prema proceduri rasecanja polutki opisanoj u Pravilniku (10).

Nakon utvrđivanja mase dobijenih osnovnih delova polutke obavljeno je otkoštavanje buta, plečke, trbušno-rebarnog dela, karea, vrata, glave i špic rebara. Sa svakog osnovnog anatomskeg dela koji je otkošten, pažljivo je skinuto masno tkivo sa kožom, potom su razdvojene grupe mišića, a pri tome je izdvojeno meko masno tkivo.

Izdvojeni mišići buta i plečke su dalje prema vizuelnoj proceni udela masti razvrstani u jednu od četiri kategorije (I kategorija: meso buta bez potkolenice, slabina i leđa, očišćeno od masnog i vezivnog tkiva <5% masti; II kategorija meso očišćeno od masnog i vezivnog tkiva <10% masti; III kategorija meso grubo očišćeno od masnog i vezivnog tkiva <20% masti; IV kategorija meso grudno-trbušne regije svinja bez kože <35% masti).

Trbušno-rebarni deo, kare, vrat, muskulatura glave i špic rebra su obrađeni tako da su sa osnovnih delova bez kostiju i kože sa masnim tkivom skinuti mesni i masni obresci, koji su pripojeni odgovarajućoj kategoriji mesa ili masnog tkiva, a osnovni deo je prema proceni sadržaja masnog i vezivnog tkiva, takođe, ali u celosti svrstan u odgovarajuću kategoriju mesa, te su formirane i V i VI kategorija mesa (V kategorija: meso grudno-trbušne regije svinja bez kože <50% masti; VI kategorija: meso sa pripadajućim masnim i vezivnim tkivom).

Nakon što su svi osnovni delovi jedne polutke otkošteni (otkošteno je 13 polutki), a dobijeno meso razvrstano po kategorijama sjedinjeno, izvršena je dalja homogenizacija propuštanjem celokupne mase izdvojenog mesa po kategorijama kroz vuk sa pločom otvora \varnothing 20 mm. Ovako homogenizovano klasirano meso III, IV i V kategorije je pakovano u PVC foliju, pri čemu je formiran pravilan blok dimenzija 30x20x10 cm, mase cca 6 kg. Blokovi su postavljeni na ravnu paletu, uneti u tunel za smrzavanje na -30°C. Nakon smrzavanja blokovi su razvrstani u četiri kartonske kutije prema vremenu skladištenja (3, 6, 9 i 12 meseci), a kutije su potom smeštene u komoru za skladištenje smrznutog mesa na -20°C.

Za određivanje sadržaja slobodne masti, proteina i vode u svinjskom mesu razvrstanom na kategorije korišćene su standardne JUS ISO metode (11, 12, 13).

Za utvrđivanje stepena lipidne peroksidacije u smrznutim uzorcima mesa korišćen je TBA test

(14). Određivanja su vršena na početku eksperimenta, nakon 3, 6, 9 i 12 meseci skladištenja. Smrznuto svinjsko meso je delimično odmrznuto na 4 °C, tokom 12 h. Za svaku ispitivanu kategoriju mesa pripremljen je reprezentativan uzorak, koji je potom usitnjen i homogenizovan.

Sva određivanja su vršena u tri ponavljanja, a rezultati predstavljeni kao srednja vrednost.

Sadržaj ukupnog holesterola određen je metodom tečne hromatografije visoke rezolucije (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) na obrnutim fazama. Homogenizovani uzorak (5.0 g) je najpre saponifikovan sa kalijum hidroksidom, a zatim je izvršena ekstrakcija holesterola sa heksanom i diizopropil etrom (15). Za HPLC određivanje holesterola korišćen je aparat Liquid Chromatograph HP 1090 (Hewlett-Packard, USA). Određivanje holesterola je obavljeno pri sledećim uslovima HPLC hromatografije: Kolona Hypersil ODS, 5 μ m; Protokol: 0.2ml/min; Mobilna faza: Metanol; DAD detektor: 212/4 nm. Analiza je urađena u dve paralele u svakom uzorku, a aritmetička sredina je izračunata i izražena u mg/100g.

REZULTATI I DISKUSIJA

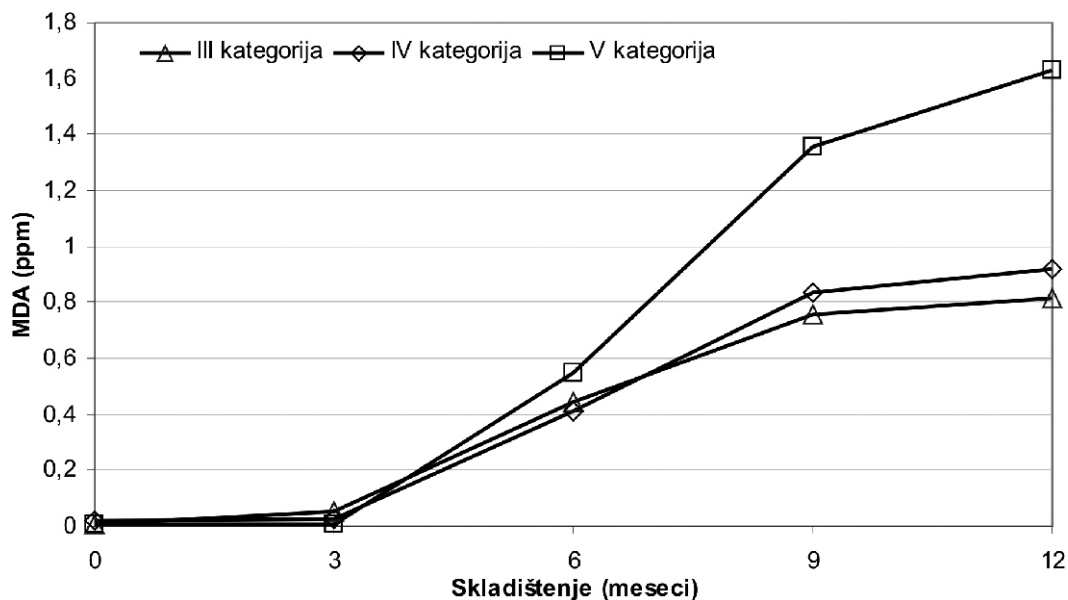
Kao što se iz podataka predočenih u tabeli 1. vidi, vizuelna procena sadržaja masti u mesu klasiranom za preradu je bila uglavnom objektivna, odnosno meso I, II, III i V kategorije je gotovo idealno razvrstano u te kategorije po očekivanom sadržaju masti (do 5%, 10%, 20% i 50% respektivno), dok je samo nešto manje masti nađeno u mesu IV kategorije (27.79%, u odnosu na zahtevanih ne više od 35%). Ovaj nalaz ukazuje da se u industrijskim uslovima za kategorizaciju mesa, zbog ekonomske valorizacije, ipak mora koristiti savremena oprema sa odgovarajućim mernim instrumentima koji omogućavaju precizniju standardizaciju klasiranog mesa ne samo prema sadržaju masti već i proteina (16).

Tabela 1. Osnovni hemijski sastav svinjskog mesa razvrstanog po kategorijama na osnovu vizuelne procene
Table 1. Basic chemical composition of pork meat separated into different categories according to visual evaluation

Kategorija mesa/ Category of meat	Sadržaj/Content of		
	Masti/Fat (%)	Vode/Moisture (%)	Proteina/Proteins (%)
	1.52	75.39	20.42
II	9.53	69.99	18.70
III	18.34	62.36	17.73
IV	27.79	56.85	14.30
V	49.09	41.22	8.72

Za praćenje oksidativnih promena u smrznutom svinjskom mesu tokom dugotrajnog skladištenja odabrano je meso III, IV i V kategorije, odnosno meso sa većim sadržajem masti, jer je za očekivati da sa porastom sadržaja masti i oksidativne promene budu izraženije. Malonildialdehid

(MDA), glavni degradacioni proizvod lipidnih peroksida, je korišćen kao marker za određivanje stepena lipidne peroksidacije. Rezultati TBA testa izraženi kao sadržaj MDA (ppm) su prikazani na Grafikonu 1.



Grafikon 1. MDA vrednosti ispitivanih uzoraka smrznutog svinjskog mesa III, IV i V kategorije tokom skladištenja

Graph 1. MDA values of frozen pork meat samples of categories III, IV and V during the long lasting storing

MDA vrednost u svim uzorcima mesa na početku eksperimenta je bila mala i kretala se u intervalu 0.01-0.02 ppm. Nakon isteka 3 meseca skladištenja, MDA vrednost se nije značajno promenila i iznosila je 0.01-0.06 ppm. Nakon isteka 6 meseci skladištenja, u svim ispitanim uzorcima mesa je došlo do porasta MDA vrednosti, a one su se nalazile u intervalu 0.41-0.54 ppm. Nakon 9 meseci skladištenja, uzorci mesa III kategorije su sadržali 0.75 ppm, IV kategorije 0.83 ppm, a V kategorije 1.36 ppm MDA. Dalji porast MDA vrednosti je zabeležen nakon 12 meseci skladištenja, a dobijene vrednosti su iznosile 0.82, 0.92 i 1.63 ppm za III, IV i V kategoriju mesa, po navedenom redosledu. Sa grafikona 1. se uočava da tokom prvih 3 meseca skladištenja svinjskog mesa na -20°C ne dolazi do oksidativnih promena na mastima, a da su oksidativne promene uočljive nakon 6 meseci skladištenja. Daljim skladištenjem, do 12 meseci, oksidativne promene su sve veće i uočava se da su promene najizraženije u uzorcima mesa sa najvećim sadržajem masti, odnosno u mesu V kategorije. Oksidativne promene u uzorcima III i IV kategorije su niže, ali takođe veoma uočljive.

Količina od 0.5 ppm MDA u sirovom mesu se smatra graničnom vrednosti na kojoj se senzori-

nom analizom može uočiti nepoželjna aroma kao posledica užegnutosti (17).

Lipidna peroksidacija kao posledica oksidativnih promena na mastima više je izražena kod uzoraka sa većim sadržajem masti. Osim toga, peroksidi, primarni proizvodi lipidne peroksidacije koji se akumuliraju u smrznutom mesu skladištenjem, nakon odmrzavanja mesa mogu da iniciraju slobodno radikalske reakcije koje vode do stvaranja sekundarnih proizvoda lipidne peroksidacije (18). Intenzitet ovih procesa veoma zavisi od anatomskog dela (vrste mesa) (18, 19). Na osnovu svega izloženog, uočava se neophodnost definisanja vremena skladištenja smrznutog mesa namenjenog preradi, a na osnovu predočenih rezultata možemo zaključiti da je granica od 6 meseci skladištenja svinjskog mesa na -18°C , definisana slovenačkim Pravilnikom (20) objektivna, te da bi i naš predlog za budući standard mogao biti sličan, polazeći od ovde predočenih rezultata.

Oksidacija lipida u hrani se smatra faktorom rizika za ljudsko zdravlje. Oksidacija holesterola u mesu i proizvodima od mesa se ubrzava kada se u proizvodnji koristi meso koje je prethodno bilo smrznuto u poređenju sa proizvodima dobijenim od svežeg mesa (4). Smrznuto svinjsko meso

skladišteno do 6 meseci nije sadržalo oksisterole štetne po ljudsko zdravlje, prema podacima iz literature (21).

Tabela 2. Promene sadržaja holesterola (mg/100g) u smrznutom svinjskom mesu III, IV i V kategorije tokom skladištenja do 12 meseci

Table 2. Changes of cholesterol content (mg/100g) in frozen pork meat III, IV and V category during storage til 12 months

Kategorija mesa/ Category of meat	Vreme skladištenja/ Time during storage			
	0 meseci/ 0 month	6 meseci/ 6 month	9 meseci/ 9 month	12 meseci/ 12 month
III	59.5	58.1	55.3	53.7
IV	61.1	59.4	56.8	54.1
V	60.6	58.5	57.1	54.2

Iz rezultata predočenih u tabeli 2. se vidi da sadržaj holesterola u uzorcima pre smrzavanja nije u uskoj vezi sa sadržajem slobodne masti. Naime u mesu III kategorije (18.34% slobodne masti i 17.73% proteina) je nađen najniži sadržaj holesterola (59.5 mg/100g), ali je zatim najveći sadržaj holesterola (61.1 mg/100g) utvrđen u mesu IV kategorije (27.79% slobodne masti i 14.30% proteina), pa zatim nešto manji u mesu V kategorije (60.6 mg/100g) koje sadrži znatno više slobodne masti (49.09% slobodne masti i 8.72% proteina). Ovi rezultati su u priličnoj saglasnosti sa rezultatima (21) ispitivanja sadržaja holesterola u *M. semimembranosus* svinja (55.98 mg/100g), koji je, doduše, nešto niži od količina holesterola nađenih u ovom istraživanju, odnosno može se reći da u potpuno obezmašćenom krtom mesu (2.16% slobodne masti i 21.41% proteina), koje odgovara mesu I kategorije po predloženom Standardu ipak ima nešto manje holesterola nego u masnijem mesu.

Sadržaj holesterola u ispitanim uzorcima mesa III, IV i V kategorije tokom skladištenja od 12 meseci je blago opadao i imao je isti trend za sve ispitane kategorije mesa (Tabela 2), što je u saglasnosti sa podacima iz literature (19). Da se tokom hlađenja i skladištenja mesa na niskim temperaturama primarni produkti oksidacije holesterola prevode u sekundarne, što utiče na smanjenje ukupnog holesterola, u svinjskom mesu tokom skladištenja u smrznutom stanju potvrđuju i rezultati Nama (6). Na sadržaj holesterola i stepen oksidacije holesterola ne utiče sadržaj masti u ispitanim uzorcima. Dobijeni

rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima (22).

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti:

- da skladištenjem smrznutog svinjskog mesa na -20°C ne dolazi do oksidativnih promena na mastima tokom prva 3 meseca;
- da su uočene oksidativne promene do 6 meseci skladištenja prihvatljive, dok se stepen lipidne peroksidacije značajno povećava tokom daljeg skladištenja;
- da stepen lipidne peroksidacije zavisi od sadržaja masti u mesu i ukazuju na potrebu usaglašavanja postojećih nacionalnih propisa sa međunarodnim;
- da se sadržaj holesterola smanjuje tokom skladištenja smrznutog mesa, ali ne tako značajno, a da sadržaj masti u mesu ne utiče značajno na količinu holesterola i brzinu njegove destrukcije.

ZAHVALNICA

Originalni naučni rad nastao je kao rezultat rada na projektu TR 20037 „Razvoj tehnologije sušenja i fermentacije Petrovačke kobasice (Petrovská klobasá - oznaka geografskog porekla) u kontrolisanim uslovima, koji finansira MNTR Republike Srbije.

LITERATURA

1. Petrović, Lj., Smrzavanje mesa, Monografija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1989.
2. Bastić, Lj., Sastav i termičko ponašanje intramuskularnih lipida *M. semimembranosus* svinja, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986.
3. Addis, P.B., Occurrence of lipidoxidation products in foods, *Food Chemical Toxicology*, 24: (10-11) 1021-1030 (1986).
4. Paniangvait, P., King, A.J., Jones, A.D., German, B.G., Cholesterol Oxides in Foods of Animal Origin, *Journal of Food Science*, 60: (6) 1159-1174 (1995).
5. Smith, L.L., Cholesterol autoxidation 1981–1986, *Chemistry and Physics of Lipids* 44: (2-4) 87-125 (1987).
6. Nam, K. C., Du, M., Jo, C., Ahn, D.U., Cholesterol oxidation products in irradiated raw meat with different packaging and storage time, Department of Animal Science, Iowa State Uni-

- versity, Ames, IA 50011-3150, USA, May 2001.
7. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za proizvode od mesa, Službeni list SCG, broj 33, 2004.
 8. Petrović, Lj., Završni izveštaj o radu na projektu: „Proizvodnja i priprema svinjskog mesa za veleprodaju, maloprodaju, industriju gotove hrane i preradu“ (BTN 351008). Rukovodilac projekta: Lj. Petrović, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2005.
 9. Vuković, I., Osnove tehnologije mesa, Veterinarska komora Srbije, Beograd, 2006.
 10. Pravilnik o kvalitetu zaklanih svinja i kategorizaciji svinjskog mesa sa dopunama, Službeni list SFRJ, broj 2 i 12, 1985.
 11. SRPS ISO 1444:1998, Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja slobodne masti.
 12. SRPS ISO 937:1992, Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja azota (Referentna metoda).
 13. SRPS ISO 1442:1998, Meso i proizvodi od mesa – Određivanje sadržaja vlage (Referentna metoda).
 14. Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., Papageorgiou, G.E., Vassilopoulos, V.N., Mantis, A.J., Trakatellis, A.G., Rapid, Sensitive, and Specific Thiobarbituric Acid Method for Measuring Lipid Peroxidation in Animal Tissue, Food, and Feedstuff Samples, *Journal of Agriculture & Food Chemistry*, 42: (9) 1931-1937 (1994).
 15. Indyk, H.E., Simultaneous liquid chromatographic determination of cholesterol, phyto-sterols and tocopherols in foods, *Analyst*, 115: (12) 1525-1530 (1990).
 16. Rede, R.R., Petrović, Lj.S., *Tehnologija mesa i nauka o mesu*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1997.
 17. Lanari, M.C., Schaefer, D.M., Scheller, K.K., Dietary vitamin E supplementation and discoloration of pork bone and muscle following modified atmosphere packaging, *Meat Science*, 41: (3) 237-250 (1995).
 18. Hansen, E., Juncher, D., Henckel, P., Karlsson, A., Bertelsen, G., Skibsted L.H., Oxidative stability of chilled pork chops following long term freeze storage, *Meat Science*, 68: (2) 185-191 (2004).
 19. Erickson, M.C., Lipid Oxidation: Flavor and Nutritional Quality Deterioration in Frozen Foods, in *Quality in Frozen Foods*. Eds. M.J. Erickson and Y.C. Hung. International Thomson Publishing, USA, 1997.
 20. Pravilnik o kakovosti zaklanih prašičev in kategorizaciji svinjskega mesa, Uradni list RS 68/1995.
 21. Tomović, V., Uticaj brzine hlađenja polutki, vremena otkoštavanja post mortem i postupka salamurenja na kvalitet i bezbednost kuvane šunke, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2009.
 22. Hansen, E., Lauridsen, L., Skibsted, L.H., Moawad, R.K., Andersen, M.L., Oxidative stability of frozen pork patties: Effect of fluctuating temperature on lipid oxidation, *Meat Science*, 68: (2) 185-191 (2004).

UTICAJ NOVE GENERACIJE EMULGATORA NA TOPLOTNE I KRISTALIZACIONE OSOBINE NAMENSKIH MASTI ZA KONDITORSKE PROIZVODE

Ivana Radujko, Biljana Pajin, Zita Šereš, Jelena Jurić, Danica Zarić, Eržebet Hartig

U radu su savremenim instrumentalnim metodama ispitane toplotne i kristalizacione osobine namenske masti bez i sa dodatkom tri vrste emulgatora. Ispitana je i mogućnost primene Gompertz-ovog matematičkog modela za definisanje kinetike kristalizacije masti, koja se prati promenom sadržaja čvrste faze u funkciji vremena.

Ključne reči: keks, namenska mast, emulgator, kristalizacija

THE INFLUENCE OF NEW GENERATION OF EMULSIFIERS ON THERMAL AND CRYSTALLIZATION CHARACTERISTICS OF EDIBLE FAT FOR CONFECTIONERY PRODUCTS

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

Key words: cookies, edible fat, emulsifier, crystallization

UVOD

Konditorski proizvodi sadrže sve potrebne nutritivne, tj. materije koje omogućuju rast, razvoj, reprodukciju i druge procese u organizmu (1). Proizvodnja keksa i proizvoda sličnih keksu zauzima značajno mesto u konditorskoj industriji Srbije (2). Energetska vrednost keksa i proizvoda srodnih keksu nalaze se u granicama od 1400 - 2300 kJ/100g, i uslovljena je udelom masti, ugljenih hidrata, proteina u sastavu sirovina, kao i udelom pojedinih sirovina u sirovinskom sastavu keksa (3).

Veoma često se u proizvodnji keksa i srodnih proizvoda sličnih keksu koriste masna punjenja koja sadrže i do 40% masti. Ovako visok sadržaj masti, koja predstavlja kontinualnu fazu punjenja, potpuno određuje brzinu očvršćavanja, topljenja i konzistenciju masnog punjenja (4). Zbog toga je izbor masti za ovu vrstu proizvoda veoma složen,

te zahteva dobro poznavanje karakteristika kako namenskih masti tako i složenih procesa koji mogu nastupiti u toku proizvodnje i kasnije pri čuvanju proizvoda. Veoma je važno dobro poznavanje i definisanje kinetike kristalizacije primenjenih masti da bi se predvidelo njihovo ponašanje u toku dalje prerade (5).

Na toplotne i kristalizacione osobine masti za konditorske proizvode veliki uticaj imaju emulgatori, kao neophodne stabilizujuće komponente sistema. Emulgatori su površinski aktivne materije koje smanjuju površinski napon između dve faze i, kao takvi, imaju različite funkcije. U proizvodima koji sadrže kontinualnu masnu fazu emulgatori utiču na kristalizaciju masti, služe kao regulatori viskoziteta i ograničavaju polimorfne transformacije masne faze. Emulgatori, kao emulgujući agensi u stanju su da dva inače nemešljiva sistema kao što su ulje i voda prevedu u kvazihomogeno stanje tokom dužeg vremenskog perioda. Kako višefazni prehrambeni proizvodi imaju tendenciju za razdvajanjem faza, koja je sa tehnološkog aspekta veoma nepoželjna, upotreba pravilno izabranog emulgatora, kao i mešavine različitih emulgatora, od presudnog je značaja za formiranje krajnjeg proizvoda (6). Cilj

Ivana Radujko, Biljana Pajin, Zita Šereš, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

Jelena Jurić, JAFFA AD Crvenka

Danica Zarić, IHIS Tehno experts d.o.o., Istraživačko razvojni centar, Beograd

Eržebet Hartig, DIJAMANT AD, Zrenjenin

ovog rada je da se ispita mogućnost zamene dosadašnja dva najčešće upotrebljavana emulgatora u proizvodnji masnih punjenja za keks sa novom generacijom emulgatora „2 in 1“, čime bi se optimizovali troškovi proizvodnje.

MATERIJAL

Kao materijal za ispitivanje korišćene su sledeće sirovine:

- **Biljna mast** – domaći proizvođač
- **Emulgator GRINDSTED® PGPR 90** - poliglicerol estar polikondenzovane masne kiseline iz ricinusovog ulja (u daljem tekstu PGPR 90). Zemlja porekla Malazija.
- **Emulgator GRINDSTED® CITREM LR 10 EXTRA KOSHER** - estar monodiglicerida limunske kiseline iz jestivog rafinisanog ulja suncokreta (u daljem tekstu CITREM LR 10). Zemlja porekla Nemačka.
- **Emulgator GRINDSTED® CITREM 2 IN 1 KOSHER** - estar monodiglicerida limunske kiseline iz jestivog rafinisanog ulja suncokreta (u daljem tekstu KOMBINOVANI EMULGATOR 2 IN 1). Zemlja porekla Nemačka.

PLAN EKSPERIMENTA

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

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

METODE

Priprema uzoraka masti: Smeša masti i emulgatora homogenizovana je na sobnoj temperaturi na homogenizeru *Ultraturaks T-25, Janke Kunkel*, pri brzini obrtanja od 6000 o/min u trajanju od 5 minuta.

Određivanje faznih prelaza metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC): Metoda se zasniva na merenju razlike sadržaja toplote

u uzorku i referenci u zavisnosti od temperature ili vremena (7).

Određivanje sadržaja čvrstih triglicerida (SČT) masti primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR) – Određivanja SČT izvedena su na uređaju pulsni NMR Bruker na temperaturama 10, 20, 25, 30, 35 i 45°C, po metodi ISO 8292:1911 (8).

Određivanje kinetike kristalizacije masti primenom Gompertz-ovog matematičkog modela - Kinetika kristalizacije je praćena primenom Gompertz-ovog matematičkog modela, koji daje zavisnost sadržaja čvrste faze pri kristalizaciji od vremena u izotermnim uslovima (9):

$$S(t) = a \cdot \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu \cdot e}{a}(\lambda - t) + 1\right)\right)$$

gde je:

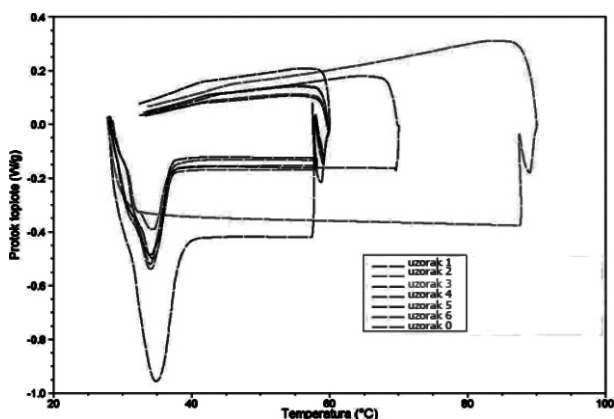
- S sadržaj čvrste faze (%) u vremenu t (min)
- a vrednost za S kada t teži beskonačnosti (%)
- μ maksimalna brzina kristalizacije (%/min)
- λ parametar proporcionalan indukcijom vremenu (min)

Parametri pomenutog modela su određeni na osnovu eksperimentalnih podataka određivanja promene sadržaja čvrste faze u funkciji vremena, primenom NMR-tehnike.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje faznih prelaza metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC):

Toplotne karakteristike, odnosno krive topljenja ispitivanog uzorka masti i uzoraka masti sa dodatkom različitih koncentracija emulgatora, dobijene pomoću DSC metode su prikazane na Slici 1.



Slika 1. Krive topljenja uzorka masti sa različitim koncentracijama emulgatora

Figure 1. Melting curves of fat with different emulsifier content

U Tabeli 1 se nalaze podaci o toplotnim karakteristikama masti, odnosno tačka topljenja i

entalpija topljenja, koje se određuju na osnovu krivih topljenja koje su date na slici 1.

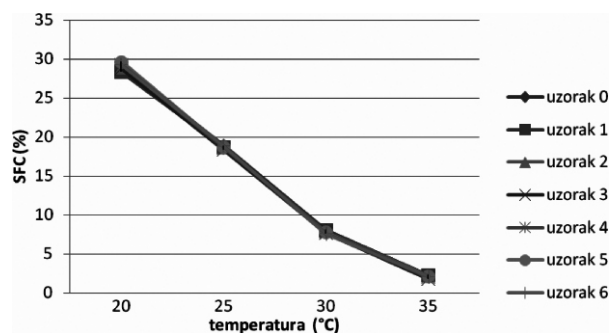
Tabela 1. Toplotne karakteristike masti
Table 1. Melting characteristics of fat

Uzorak	Tačka topljenja (°C)	Entalpija topljenja (J/g)
Uzorak 0	34,21	35,57
Uzorak 1	33,91	33,17
Uzorak 2	34,62	34,05
Uzorak 3	34,04	24,34
Uzorak 4	33,87	29,80
Uzorak 5	31,93	22,61
Uzorak 6	33,87	28,77

Dodatak emulgatora, bez obzira na vrstu, snižava tačku topljenja i entalpiju topljenja čiste masti. Povećanjem koncentracije emulgatora, tačka topljenja uzoraka sa dodatkom emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10 postepeno raste, dok kod uzoraka sa dodatkom kombinovanog emulgatora 2 in 1 tačka topljenja postepeno opada. Sa povećanjem koncentracije emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10 dolazi do povećanja tačke topljenja masti sa 33,91°C na 34,04°C što izaziva i naglo sniženje entalpije topljenja sa 33,17 J/g na 24,34 J/g, što se može smatrati kritičnom tačkom na kojoj se formiraju maziva svojstva masti. Veće koncentracije kombinovanog emulgatora 2 in 1 imaju izraženiji uticaj na promenu tačke topljenja, odnosno dodatak 0,75% ovog emulgatora snižava tačku topljenja za 3°C u odnosu na čistu mast.

Određivanje sadržaja čvrstih triglicerida (SČT) masti primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR)

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

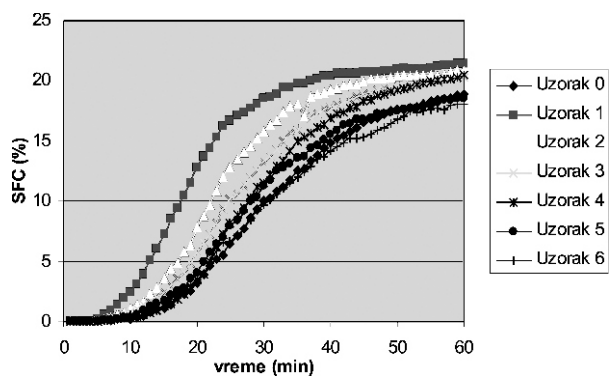


Slika 2. Sadržaj čvrstih triglicerida uzoraka masti
Figure 2. Solid fat content of fat samples

Sa slike 2 se vidi da svi uzorci imaju približno isti sadržaj čvrstih triglicerida na svim ispitivanim temperaturama, odnosno dodatak emulgatora nema uticaja na promenu ovog parametra. Na 20°C SČT kod svih uzoraka je najveći i iznosi oko 29%. Sa postepenim povećanjem temperature SČT postepeno opada, tako da na 35°C iznosi oko 2% za sve uzorke.

Određivanje kinetike kristalizacije masti primenom Gompertz-ovog matematičkog modela

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



Slika 3. Promena sadržaja čvrstih triglicerida tokom vremena

Figure 3. Change of SFC in time

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

Uzorak	a (%)	μ (%/min)	λ (min)	R ²
Uzorak 0	19,69 ± 0,08	0,66 ± 0,005	15,30 ± 0,10	0,999
Uzorak 1	21,11 ± 0,04	1,11 ± 0,01	8,40 ± 0,08	0,999
Uzorak 2	20,84 ± 0,07	0,95 ± 0,01	11,62 ± 0,13	0,999
Uzorak 3	20,64 ± 0,06	0,802 ± 0,006	12,68 ± 0,09	0,999
Uzorak 4	20,64 ± 0,08	0,82 ± 0,01	15,59 ± 0,12	0,999
Uzorak 5	18,94 ± 0,06	0,699 ± 0,006	13,85 ± 0,11	0,999
Uzorak 6	19,13 ± 0,10	0,586 ± 0,006	13,71 ± 0,14	0,999

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

Dobijeni podaci jasno pokazuju da dodatak emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10 i kombinovanog emulgatora 2 in 1 povećava brzinu kristalizacije masti, pri čemu brzina kristalizacije opada sa povećanjem udela dodatih emulgatora.

Prilikom kristalizacije uzorka 1 na 20°C formira se najveća količina SČT, pa pretpostavljamo da se zbog toga u njemu veoma lako formiraju kristalizaciona jezgra koja znatno olakšavaju kristalizaciju.

ZAKLJUČAK

Dodatak emulgatora, bez obzira na vrstu, snižava tačku topljenja i entalpiju topljenja čiste masti. Kombinovani emulgator 2 in 1 pokazuje bolje tehnološke karakteristike, odnosno njegovim dodavanjem se postižu bolje osobine topljenja masti u odnosu na dodatak emulgatora PGPR 90 i CITREM LR 10. Ekonomski aspekt ovakvog delovanja je takođe značajan jer će se za kraće vreme i uz manji utrošak energije postići željena topivost i mazivost proizvoda.

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

LITERATURA

1. Jackson, E.B. (1995): Sugar confectionery manufacture, Cambridge University, Great Britain
2. Pajin, B., Jovanović, O., Torbica, A., Šarić, M. (2005): Tehnološki kvalitet domaćih sorti pšenice za proizvodnju brašneno-konditorskih proizvoda. *Žito-hleb* 32 (6): 199-203
3. Pajin, B., Jovanović, O., Petković, M., Lazić, V., Torbica, A. (2006): Kvalitet biskvitnog kolača u zavisnosti od tehnoloških karakteristika brašna. *Žito-hleb* 33 (5-6):119-124
4. Wennermark M.: Finished product design Confectionery Fats, High Quality Performing Filling Fats, AOCS Congress, Budapest, (1992)
5. Pajin B., Đ. Karlović, R. Omorjan, V. Sovilj, D. Antić (2007): Influence of filling fat type on praline products with nougat filling, *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 109, No. 12, 1203-1207.
6. Whitehurs, R. J. (2004): Emulsifiers in Food Technology, Blackwell Publishing Ltd, Oxford OX4 2DQ, UK.
7. Stoiljkovic D., Pilić B. (2007): Struktura i svojstva polimernih materijala, skripta, Tehnološki fakultet, Novi Sad
8. ISO 8292/1. 1991 4 Animal and vegetable fats and oils – Determination of solid fat content – Pulsed nuclear magnetic resonance method.
9. Foubert I., Vanrollenghem P.A., Vanhoutte B., Dewettinck K., (2002): Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats, *Food Research International* 35, 945-956.

SOJINO MLEKO I PROTEINI U ISHRANI LJUDI

Danica Zarić, Biljana Pajin, Ivana Radujko, Etelka Dimić

Proizvodnja sojinog mleka i proizvoda na bazi soje u današnje vreme postaje sve obimnija, pre svega zbog povećanog broja potrošača ovih proizvoda. Osim toga, savremeni trend razvoja funkcionalne hrane, hrane sa pozitivnim uticajem na zdravlje ljudi, ponovo vraća soju kao nutritivno visoko vrednu sirovinu u skoro sve grane prehrambene industrije. FDA (Food and Drug Administration) je propisala da svaki proizvod od soje, koji pretenduje da nosi naziv funkcionalna hrana mora sadržati najmanje 6,25g sojinih proteina po obroku. Ova činjenica omogućava, da se upotrebom određene količine sojinog mleka u prahu, brašna, griza, koncentrata ili izolata soje u konditorskoj industriji dobiju proizvodi koji se mogu nazvati funkcionalnom hranom.

Ključne reči: soja, sojino mleko, sojini proteini, konditorski proizvodi

SOY MILK AND PROTEIN IN HUMAN NUTRITION

Production of soy milk and all other soy products is getting much bigger nowadays, in the first place because of the increasing number of soy product consumers. Also, the modern development trend of functional food, i.e. food with positive effect on human health, again launches soy as the raw material of high nutritive value in almost all branches of food industry. According to the rules of FDA, every soy product must contain at least 6.25g soy proteins by meal to be called functional food. This fact means that the usage of definite quantities of soy milk powder, flour, concentrates or isolates in confectionary production enables us to get the products which can be called functional food.

Key words: soy, soy milk, soybean protein, confectionary products

UVOD

Proizvodi na bazi soje u svetu, pre svega u Americi i Evropi, doživeli su ekspanziju krajem 80-ih i početkom 90-ih godina, dok naše tržište soju i dalje smatra za biljnu kulturu sa velikim brojem antinutritivnih sastojaka.

Istraživanja u proteklih petnaestak godina, pokazuju da komponente soje kao što su: tripsin inhibitori, lektini, izoflavoni, fitati, saponini, nesvarljivi oligosaharidi i lizinoalanin, koje su do sada smatrane nepoželjnim, ne samo da nisu antinutritivne, već imaju i terapeutsko dejstvo kod niza bolesti kao što su dijabetes, maligna oboljenja, bolesti srca i krvnih sudova, kostiju i bubrega (1). FDA je 1999. godine potvrdila ranija istraživanja da konzumiranje sojinih proteina smanjuje rizik od srčanih oboljenja (2, 3). Izoflavoni soje (diadzein, glicitein, genistein) smanjuju ukupnu količinu holesterol plazme, umanjujući pojavu zakrećenja krvnih sudova. Genistein naročito utiče na

povećanje fleksibilnosti krvnih sudova (4), a utiče i na gubitak koštane mase. Istraživanja pokazuju da sastojci soje indirektno poboljšavaju i čvrstoću kostiju. Naime, hrana bogata animalnim proteinima utiče na veće izlučivanje kalcijuma iz kostiju, dok soja ovaj proces sprečava (5). Zamenom 25% proteina animalnog porekla sa proteinima soje kod dece pred-pubertetskog uzrasta dovodi do smanjenja hiperholesterolemije (6). Soja je jedan od najboljih izvora fitoestrogena. To su supstance koje po hemijskoj strukturi nisu estrogeni, ali imaju svojstvo da vezuju estrogene receptore i tako podražavaju efekte pravog estrogena. Utvrđeno je da konzumiranje soje u većim količinama (do 7g dnevno) pomaže ženama tokom perioda menopauze, u kome problem stvara upravo nizak sadržaj estrogena. Novija istraživanja pokazuju da konzumiranje sojinog mleka umesto kravljeg može smanjiti rizik i od raka dojke (6). Bowman-Birkov inhibitor, prisutan u soji, se pokazao kao vrlo efikasan u prevenciji kancera jetre, pluća i organa za varenje (7). Sam mehanizam prevencije još uvek nije potpuno ispitan, ali ovi inhibitori proteaza suzbijaju kancerogenezu u svim fazama (1).

Danica Zarić, IHIS Tehno experts d.o.o., istraživačko razvojni centar, Beograd
Biljana Pajin, Ivana Radujko, Etelka Dimić, Tehnološki fakultet, Novi Sad

S obzirom na navedene činjenice potpuno je opravdano sve veće interesovanje za ovu biljnu kulturu, u smislu njene funkcionalnosti i mogućnosti proizvodnje nutritivno obogaćenih prehrambenih proizvoda.

SASTAV I OSOBINE SOJINOG MLEKA

Prema šesnaestom godišnjem izveštaju The United Soybean Board, 18% Amerikanaca je do 1999. godine probalo sojino mleko u ishrani, a tokom 2009. ovaj procenat se povećao čak na 42% (8). U današnje vreme 25% Amerikanaca ovu proteinsko-uljnu kulturu uključuje u redovnu ishranu. U našoj zemlji nisu izvršena takva istraži-

vanja i zvanične podatke o konzumentima sojinog mleka nemamo.

Tradicionalno sojino mleko predstavlja vodeni ekstrakt sojinog zrna. Kvalitet ovako dobijenog mleka se poboljšava dodavanjem šećera, vitamina i mineralnih materija. Mleko dobijeno od svežeg sojinog zrna je homogena stabilna emulzija, koja je po svojim osobinama veoma slična kravljem mleku (9). Sojino mleko ključa na 102,5 °C, a zgrušava pri pH-6. Nekuvano mleko zadržava svežinu oko 18 sati, a kuvano do 28 sati.

Sastav sojinog mleka varira u zavisnosti od sorte soje, uslova i lokaliteta gajenja kao i tehnološkog procesa dobijanja mleka. Prosečan sastav sojinog mleka je prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Sastav sojinog mleka*
Table 1 Composition of soy milk*

Sastojak	Jedinica	Količina	Sastojak	Jedinica	Količina
Voda	g	88,05	15:00	g	0,000
Energija	kcal	54,00	16:00	g	0,150
Energija	kJ	226,00	17:00	g	0,000
Proteini	g	3,27	18:00	g	0,050
Ukupne masti	g	1,75	Mononez. masne kis.	g	0,401
Pepeo	g	0,65	14:01	g	0,000
Ugljeni hidrati	g	6,28	15:01	g	0,000
Vlakna	g	0,6	16:01	g	0,000
Šećer	g	3,99	17:01	g	0,010
Minerali			18:01	g	0,310
Ca	mg	25,00	20:01	g	0,010
Fe	mg	0,64	22:01	g	0,000
Mg	mg	25,00	Polinez. masne kis.	g	0,961
P	mg	52,00	18:02	g	0,584
K	mg	118,00	18:03	g	0,075
Na	mg	51,00	18:04	g	0,000
Zn	mg	0,12	Trans masne kiseline	g	0,000
Cu	mg	0,128	Holesterol	mg	0,00
Mn	mg	0,223	Aminokiseline		
Se	µg	4,80	Triptofan	g	0,038
Vitamini			Treonin	g	0,108
Vitamin C	mg	0,0	Izoleucin	g	0,114
Tiamin	mg	0,060	Leucin	g	0,186
Riboflavin	mg	0,069	Lizin	g	0,131
Niacin	mg	0,513	Metionin	g	0,027
Pantotenska kiselina	mg	0,373	Cistin	g	0,000
Vitamin B-6	mg	0,077	Fenilalanin	g	0,113
Folat, ukupan	µg	18,00	Tirozin	g	0,089
β karoten	µg	2,00	Valin	g	0,117
α karoten	µg	0,00	Arginin	g	0,187
Vitamin E (α-tokoferol)	mg	0,11	Histidin	g	0,061
Vitamin K	µg	3,0	Alanin	g	0,104
Lipidi			Asparaginska kiselina	g	0,288
Zasićene masne kiseline	g	0,205	Glutaminska kiselina	g	0,487
4:00	g	0,000	Glicine	g	0,103
6:00	g	0,000	Proline	g	0,147
			Serine	g	0,140

*USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22 (2009)

PROIZVODNJA SOJINOG MLEKA

Sojino mleko se u Kini proizvodi i konzumira vekovima. Može se dobiti na dva načina: tradicionalnim načinom i savremenom tehnologijom. Tradicionalan način obuhvata potapanje celog zrna soje u vodu, odležavanje tokom noći, zagre-

vanje dobijenog gustog rastvora i njegovu filtraciju. Sojino mleko dobijeno ovim postupkom zadržava gorak, neprijatan ukus. Ovaj ukus je prihvatljiv samo za Kineze.

Proces tradicionalne i savremene proizvodnje sojinog mleka prikazan je na slici 1 (15).

Proces	Tradicionalan	Cornell	Illinois	RHHC	ProSoya
	Očišćeno celo zrno soje ↓ potapanje ↓ hladno mlevenje ↓ kuvanje filtriranje (100°C, 20 min) ↓ filtriranje kuvanje (100°C, 20 min)	očišćeno celo zrno soje ↓ potapanje ↓ toplo mlevenje ↓ kuvanje (100°C, 20 min) ↓ filtriranje	očišćeno celo zrno soje ↓ potapanje u alkalnom rastvoru ↓ blanširanje (100°C, 20 min) ↓ mlevenje ↓ Kuvanje na 82°C ↓ homogenizacija	očišćeno celo zrno soje ↓ mlevenje do brašna ↓ gust rastvor u vodi ↓ kuvanje na 154°C, 30s ↓ hlađenje ↓ filtriranje	očišćeno celo zrno soje ↓ potapanje ↓ hladno mlevenje u vodi bez kiseonika ↓ kuvanje (100°C, 20 min) ↓ filtriranje
Neprijatan ukus	jak	prisutan	odsutan	odsutan	odsutan
Sadržaj čvrstih delova	55-65%	65%	89%	86%	75%
Sadržaj proteina	70-80%	83%	95%	90%	80%

Slika 1. Različiti postupci proizvodnje sojinog mleka

Figure 1. Different procedures of soy milk production

Danas se, prema sadržaju proteina i drugih važnih sastojaka, sojino mleko na tržištu klasifikuje u više grupa:

- Tradicionalno sojino mleko, odnos soja:voda je 1:5, sadržaj proteina od 4%
- Mlečni tip sojinog napitka, odnos soja:voda je 1:7, sadržaj proteina od 3.5%, aroma kravljeg mleka, neznatno zaslađen, dodatak ulja i soli
- Napitak od soje, odnos soja:voda je 1:20, sadržaj proteina od 1%, zaslađen, korigovane senzorne karakteristike
- Korigovano sojino mleko, mlečnom fermentacijom
- Sojino mleko sa dodatkom povrća ili kravljeg mleka
- Sojino mleko u prahu, punomasno ili visoko-proteinsko sa manje masti.

Ekspanzija proizvodnje sojinog mleka u Americi i razvijenim zemljama Evrope je počela 90-ih godina kada su se rešila tri osnovna problema vezana za kvalitet gotovog proizvoda, odnosno kada je uspešno izvedena:

- eliminacija neprijatnog mirisa i ukusa
- odstranjivanje inhibitora tripsina
- odstranjivanje oligosaharida koji uzrokuju nadimanje.

Eliminacija neprijatnog ukusa

Neprijatan miris i ukus tradicionalno proizvedenog sojinog mleka potrošači sa Zapada ne tolerišu jer ga najčešće porede sa prijatnim ukusom svežeg kravljeg mleka. Uročnik neprijatnog ukusa i mirisa "na zeleno" je enzim lipoksigenaza koji se nalazi u sojinom zrnu i koji katalizuje oksidaciju cis,cis,1,4, pentadiena iz

masnih kiselina u 1,3 cis, trans, hidroperoksid. Ovi peroksidi se zatim razlažu do jedinjenja koja daju neprijatan miris kao što su etil-vinil-keton, n-heksanal, pentanal. Uklanjanje ovih aldehida često je vrlo otežano, jer se veoma brzo vezuju za proteine. Gasnom hromatografijom i masenom spektrofotometrijom, identifikovano je čak 111 isparljivih supstanci u sojinom mleku, od kojih su najzastupljeniji: alkoholi, aldehidi, ketoni, estri, furan, piridini i pirazini. Lipoksigenaza egzistira u multipnoj formi odnosno u više izoenzimskih oblika (10), tako da je potpuno razumljivo prisustvo velikog broja proizvoda oksidacije koji nastaju kao posledica delovanja ovog enzima na brojne supstrate prisutne u sojinom zrnu. U Tabeli 2 je dat prikaz nekih od supstrata koje oksidiše lipoksigenaza.

Tabela 2. Pregled supstrata koje oksidiše lipoksigenaza (11)

Table 2. Substrates oxidized by lipoxigenase (11)

C16:3 – cis 6,9,12	C18:3 – cis 6,9,12
C17:2 – cis 9,12	C18:3 – cis 9,12,15
C17:3 - cis 5,8,11	C18:4 – cis 6,9,12,15
C18:2 – cis 5, 8	C19:2 – cis 10,13
C18:2 – cis 6,9	C19:3 – cis 10,13,16
C18:2 – cis 7,10	C20:2 – cis 11,14
C18:2 – cis 8,11	C20:3 – cis 11,14,17
C18:2 – cis 9,12	C20:4 – cis 5,8,11,14
C18:2 – cis 10,13	C20:5 – cis 5,8,11,14,17
C18:2 – cis 11,14	C21:3 – cis 9,12,15
C18:2 – cis 9,15	C22:6 – cis 4,7,10,13,16,19

Dvostruke veze u masnim kiselinama moraju imati cis konfiguraciju za oksidaciju enzimom.

Oksidacijom linolne kiseline, koja je naročito podložna dejstvu lipoksigenaze, nastaje niz produkata neprijatnog mirisa:

- 9-D-hidroperoksi-trans-10, cis-12-oktadekadienska kiselina
- 13-L-hidroperoksi-cis-9, trans-11-oktadienska kiselina
- 9-oksooktadeka-10, 12-dienska kiselina
- 13-oksooktadeka-9, 11-dienska kiselina
- 9-hidroksi-cis-12, 13-epoksi-9-oktadekadienska kiselina
- 11-hidroksi-12, 13-epoksi-9-oktadekadienska kiselina
- 12-okso-9, 10-dihidroksi-trans-trans-11-oktadienska kiselina

Uopšteno posmatrano lipoksigenaze izolovane iz različitih biljaka razaraju dvostruku vezu masnih kiselina koje sadrže cis,cis,1,4,pentadien.

Pošto se enzim i supstrat vežu, reakcija je inicirana odvajanjem vodonika iz C8 metilenske grupe supstrata linolne kiseline. Stereospecifičnost ovih reakcija uglavnom zavisi od vrste enzima. Reakcija se odvija u prisustvu ili odsustvu kiseonika i njihov mehanizam se dešava preko slobodnog radikala (11).

Na aktivnost lipoksigenaze izolovane iz sojinog zrna utiču:

- promene pH vrednosti
- promena temperature.

Lipoksigenaza ima maksimalnu aktivnost pri pH-9, a ispitivanja vodenog rastvora sojinog zrna nije vršena ispod pH-6,5, jer kisela sredina utiče na pojavu mutnoće ekstrakta. Aktivnost lipoksigenaze je ubrzana i bolje izražena kod lomljenog ili mlevenog zrna.

Inaktivacija lipoksigenaze se obično izvodi snižavanjem pH ispod 3 ili povišenjem na iznad 10 (12).

Inaktiviranje enzima lipoksigenaze, se može postići i primenom različitih termičkih postupaka. Istraživači sa Cornell University su utvrdili relativno jednostavan način koji se sastoji iz mlevenja celog potopljenog zrna soje u ključaloj vodi (ili pari) uz dobijanje gustog rastvora na 80°C, pri čemu se nakon 10-ak minuta, koje je dovoljno da se inaktivira lipoksigenaza, dobija blago, prijatno sojino mleko.

Na Illinois University je utvrđeno da se inaktivacija lipoksigenaze, blanširanjem zrna u ključaloj vodi 20-tak minuta, može pospešiti dodatkom 0,25-0,5% sode bikarbone (sl 1.). Rakosky zastupa jednostavan metod za uklanjanje neprijatnog mirisa i ukusa koji je našao primenu u Meksiku (15). Ovaj postupak se sastoji od trostepenog zagrevanja: najpre se zrno soje potopi u vodu i zagreva 5 minuta, zatim se doda sveža voda i sojino zrno ostavi da odstoji 6-8 sati i na kraju se zagreva do ključanja, pri čemu se ova temperatura održava 10 minuta.

Patentirani su takođe i postupci inaktivacije enzima koji kreću od obezmašćenog sojinog brašna kao sirovine ili od izolata i koncentrata sojinih proteina.

Odstranjivanje tripsin inhibitora

Tripsin je enzim pankreasnog porekla i on deluje na peptidne veze koje stvara karboksilna grupa arginina i lizina. Sojino zrno sadrži oko pet inhibitora tripsina, a samo su dva detaljno proučena i to: Kunitz i Bowman-Birk inhibitori.

Oba inhibitora izazivaju hipertrofiju pankreasa miševa i brojlera. Nije poznat njihov uticaj na pankreas ljudi (13). U Tabeli 3 su date osnovne karakteristike tripsin inhibitora.

Tabela 3. Karakteristike inhibitora tripsina (13)
Table 3. Characteristics of trypsin inhibitors (13)

Karakteristike	Kunitz	Bowman-Birk
Izoelektrična tačka	4,5	4,2
Molekulska masa	21500	7975
Ostatak aminokiselina	197	72
Ostatak cistina/mol	2	7
Stabilnost na toplotu	kiselinu ili pepsin	nestabilan
Inhibicije hemoproteina	malo	veliki
Pankreatozna hipertrofija	+	+

Usporavanje rasta miševa i brojlara konzumiranjem soje je posledica endogenog gubitka esencijalnih aminokiselina sa enzimima koje luči hiperaktivni pankreas, kao odgovor na stimulatívni efekat inhibitora. Tripsin inhibitori ne predstavljaju veliki problem u stočnoj i ljudskoj ishrani. Suvi termički tretman zrna soje nema značajnijeg uticaja na aktivnost inhibitora, čak ni pri temperaturama od 121°C (14) pošto se oni najvećim delom inaktiviraju vodenom parom (15) i vodenom parom povišenog pritiska (0,5-2,0 bara) (17,18,19,20). U Tabeli 4 su prikazani uslovi potrebni za inaktivaciju inhibitora tripsina.

Tabela 4. Uslovi inaktivacije inhibitora tripsina (15)

Table 4. Conditions of trypsin inhibitors inactivation (15)

Sojin proizvod	Uslovi inaktivacije	% inaktivisanih inhibitora
Pahuljice sirove obezmaščene soje	100°C, 15 minuta	95
Sojine pahuljice (19% vlage)	100°C, 15 minuta	97
Sojine pahuljice (5% vlage)	100°C, 15 minuta	97
Celo sojino zrno (20% vlage)	100°C, 15 minuta	skoro 100
Celo sojino zrno (60% vlage)	100°C, 5 minuta	skoro 100
Kaša od sojinog zrna	100°C, 30 minuta	90
Kaša od sojinog zrna	110°C, 22 minuta	90

Novija istraživanja (16, 17) upućuju na mikrotalasno zagrevanje u vrlo kratkom periodu 1-2,5 minuta u zavisnosti od sadržaja vlage, kao jedan od efikasnih metoda za inaktivaciju inhibitora tripsina. Ovim postupcima se izaziva inaktivacija inhibitora do nivoa koji ne izaziva negativne efekte u ishrani, odnosno do 54 %.

Odstranjivanje oligosaharida

Celo zrno soje sadrži 5% saharoze i 5,1% drugih šećera (arabinoze i glukoze). Osim toga u soji su prisutna i dva oligosaharida: rafinoza (1,1%) i stahioza (3,8%). Oni sadrže α -galaktozidne veze i β -fruktozidne veze, koje ljudski organizam ne može hidrolizovati, tako da ovi šećeri izazivaju smetnje u intestinalnom traktu. Mikroflora creva ih metaboliše stvarajući gasove: ugljendioksid, vodonik i u manjoj meri metan, tako da se iz tih razloga ovim komponentama soje pripisuju antinutritivne karakteristike (14). Prema novijim istraživanjima ove komponente se smatraju prebioticima jer stimulišu rad interstinalnih bakterija i time smanjuju rizik od malignih promena debelog creva.

Oligosaharidi mogu biti odstranjeni potapanjem sojinog zrna u alkalne rastvorenje, zagrevanjem, odstranjivanjem ostataka sojinih vlakana i enzimskim tretmanom. Sugimoto i Van Buren su koristili enzimski sistem α -galaktozidaze i invertaze da bi uklonili oligosaharide (22).

SOJINO I KRAVLJE MLEKO - PREDNOSTI I NEDOSTACI

Sojino i kravlje mleko imaju niz sličnosti, pre svega u fizičkom smislu, dok se funkcionalno i nutritivno značajno razlikuju. U Tabeli 5 je prikazan uporedni sastav kravljeg, sojinog mleka i humanog (majčinog) mleka.

Sojino mleko sadrži više proteina, a manje masti od kravljeg mleka. Karakteriše ga odsustvo holesterola i nizak sadržaj zasićenih masnih kiselina, dok je sadržaj polinezasićenih masnih kiselina znatno viši u odnosu na kravlje mleko. Sadržaj gvožđa, niacina, tiamina je veći u odnosu na kravlje i humano mleko. Sojino mleko je deficitarno u odnosu na sadržaj riboflavina i kalcijuma. Jasno je da se prednost primene sojinog mleka ogleda u njegovoj visokoj digestibilnosti, bez holesterola i laktoze. Mnoge bebe su alergične na laktozu tako da u dečijoj hrani sojino mleko postaje nezamenljivo.

U Tabeli 6 prikazan je uporedni pregled važnijih sastojaka sojinog i kravljeg mleka.

Tabela 5. Uporedni pregled sastojaka sojinog, kravljeg i humanog mleka***Table 5.** Composition of soy, cow and human milk*

100g mleka	Sojino mleko	Kravlje mleko	Humano mleko
Vlaga (g)	88,60	88,60	88,60
Proteini (g)	4,40	2,90	1,40
Lipidi (g)	2,50	3,30	3,10
Ugljeni hidrati (g)	3,80	4,50	7,20
Pepeo (g)	0,62	0,70	0,20
Kalcijum (mg)	18,50	100,00	35,00
Fosfor (mg)	60,30	90,00	25,00
Gvožđe (mg)	1,50	0,10	0,20
Natrijum (mg)	2,50	36,00	15,00
Tiamin (mg)	0,04	0,04	0,02
Riboflavin (mg)	0,02	0,15	0,03
Niacin (mg)	0,62	0,20	0,20
Energetska vrednost (kcal)	52,00	59,00	62,00

* Ward, 2003; <http://fao.org>, 2005**Tabela 6.** Uporedni pregled važnijih sastojaka sojinog i kravljeg mleka**Table 6.** Important components of soy and cow milk

100g mleka	Sojino mleko	Kravlje mleko
Laktoza	0,0	4,60 g
Holesterol	0,0	10,0 mg
Zasićene masne kiseline	14,0%	63,5%
Polinezasićene masne kiseline	63,5%	3,0%
Mononezasićene masne kiseline	21,6%	33,5%

* <http://fao.org>, 2005

Kao zamena kravljem mleku, pored sojinog mleka, može se koristiti i proizvod koji sadrži vodu, kukuruzni sirup, kokosovo ulje, sojin protein, ili natrijum kazeinat.

PROTEINI SOJE

Zvaničan stav Organizacije za hranu i poljoprivredu, Svetske zdravstvene organizacije i Ujedinjenih nacija (FAO/WHO/UNU) je da sojini proteini zadovoljavaju dnevne potrebe za esencijalnim aminokiselinama svih starosnih grupa osim beba i dece do 2 godine i da se

svrstavaju u grupu nutritivno visoko vrednih proteina. Aminokiselinske potrebe beba i dece do 2 godine ne zadovoljavaju ni proteini animalnog porekla (proteini jaja, mleka, mesa). U Tabeli 7 su prikazane dnevne aminokiselinske potrebe i aminokiselinski sastav proteina soje.

Tabela 7. Dnevne humane aminokiselinske potrebe* (mg/g proteina) i aminokiselinski sastav proteina soje** (mg/g proteina)**Table 7.** Daily needs for aminoacids* for humans (mg/g of proteins) and aminoacid composition of soy proteins** (mg/g of proteins)

Esencijalna aminokiselina	2-5 godina	10-12 godina	Odrasli	Sastav proteina soje**
His	19	19	16	25
Ile	28	28	13	45
Leu	66	44	19	78
Lys	58	44	16	64
Met+Cys	25	22	17	26
Phe+Tyr	63	22	19	80
Thr	34	28	9	39
Trp	11	9	5	13
Val	35	25	13	48

* FAO/WHO/UNU, 1985 ; ** Bodwell i Hopkins, 1985

Potrebno je naglasiti da je u sojinim proteinima odnos esencijalnih aminokiselina triptofan : lizin : metionin +cistein približno isti kao kod proteina jajeta, odnosno 1 : 3 : 3, što se smatra idealnim. Iz ovog razloga se proteini soje smatraju biološki aktivnom materijom. U Tabeli 8 prikazan je odnos esencijalnih amino kiselina u mleku različitog porekla.

Tabela 8. Odnos aminokiselina triptofan : lizin : metionin + cistein u proteinima različitog porekla (23)**Table 8.** Ratio of aminoacids: tryptophan:lisine:methionine+cysteine in proteins of different origin (23)

Poreklo proteina	Triptofan	Lizin	Metionin + cistein
Prema preporuci FAO	1	3,0	3,0
Kravlje mleko	1	5,5	2,7
Humano mleko	1	4,0	2,5
Sojino zrno	1	4,6	2,5
Pšenično zrno	1	2,2	2,4
Leguminoze	1	2,0	2,2

Deficitarna aminokiselina u proteinima soje je metionin. Novija istraživanja pokazuju da je nutritivna vrednost proteina soje u pogledu aminokiselina sa sumporom donekle podcenjena, jer dodatak metionina sojinom izolatu u ishrani mladih ljudi ne daje nikakav pozitivan efekat na zdravlje. Znači, da ove aminokiseline ima dovoljno u proteinskom izolatu soje (24).

Sojini proteini imaju više lizina i izoleucina u odnosu na sve druge visoko proteinske biljke.

Funkcionalne osobine proteina sojinog mleka su:

- velika rastvorljivost
- visok sadržaj esencijalnih aminokiselina
- dobra emulgirajuća svojstva
- dobra svarljivost

ZAKLJUČAK

U današnje vreme sojino brašno, koncentrat i izolati soje imaju veliku primenu u prehrambenoj industriji, a na prvom mestu u tehnologiji prerade brašna i tehnologiji mesnih prerađevina. Sojini proteini se, kako zbog svojih povoljnih funkcionalnih osobina, tako i zbog ekonomičnosti upotrebe i poboljšanja senzornih svojstava finalnih proizvoda, sve više koriste u konditorsko-brašnenim proizvodima. Sojino brašno ne obrazuje testo ali zbog prisustva veće količine lizina služi za obogaćivanje pšeničnog brašna (25).

Zbog olakšane primene sojinog mleka u prahu, potrebno je intenzivirati istraživanja mogućnosti njegovog korišćenja i u smislu konzumiranja, približiti ga potrošačima iz Evrope i Amerike. Na ovom tržištu je prisutno nekoliko vrsta sojinog mleka u prahu: punomasno sojino mleko gde je sadržaj proteina oko 45 %, a sadržaj masti 25%, visokoproteinsko mleko sa smanjenim sadržajem masti do 15 % i vitaminizirano sojino mleko u prahu.

Takođe postoji i sojino mleko gde su proteini izdvojeni i enzimski hidrolizovani i imaju dobra svojstva stvaranja pene a pokazuju i efekte zgušnjavanja i time nalaze značajnu primenu u penastim bombonskim masama.

Najmanje istraženo područje primene sojinog mleka u prahu je u proizvodnji čokoladnih masa. Prema poznatim osobinama proteina soje, pretpostavlja se da bi oni pozitivno uticali na viskozitet čokolade, kao i na senzorna svojstva zbog njihove sposobnosti da vežu aromatična jedinjenja.

Dalja istraživanja je potrebno usmeriti na:

- zamenu kravljeg mleka sojinim, zbog odsustva laktoze i smanjenog sadržaja masnoće mleka

- kvantifikaciju ukupnih esencijalnih aminokiselina u novim proizvodima u odnosu na standardne
- poboljšanje senzornih karakteristika novih proizvoda
- uticaj sojinog mleka na reološka svojstva čokolade
- ekonomsku isplativost

LITERATURA

1. Wang C., Wixon, R. (1999): Phytochemicals in soybeans - their potential health benefits. *INFORM 10*, 315-321
2. FDA (1999): Food labeling, health claims soy protein and coronary heart disease. Food and drug administration. Final rule. *Fed Regist.* 64 (206): 57 700-57 733
3. FDA (1999): Food labeling, health claims soy protein and coronary heart disease. Food and drug administration. Final rule. *Fed Regist.* 57 699-733
4. Munro, C.I., Harwood, M., Hlywka, J.J., Stephen, M.A., Douii, J., Flamm, G.W., Adlercreuy, H. (2003): Soy isoflavones: Asaety review, 61,(1), 1-33
5. Pešić, M., Uticaj proteinske molekulske strukture genotipova na tehnološke funkcionalne osobine soje, magistarski rad, Poljoprivredni fakultet, Beograd
6. Devine, D.(2002): Soya and health 2002 - clinical evidence, dietetic applications, British Nutrition Foundation, *Nutrition Bilten*, 27,195-198.
7. Zhang, L., Wan, X. S., Donahue, J.J, Ware, J.H., Kennedy, A.R. (1999): Effects of the Bowman-Birk inhibitor on clonogenic survival and cisplatin-or radiation-induced cytotoxicity in human lung and ovarian cancer cells. *Nutr. Cancer*, 33,165
8. www.soyfoods.org/wp/wp-content/uploads/2009/ConsumerAttitudes2009.pdf
9. Maslić, D., (1994): Optimizacija postupka proizvodnje sojinog mleka, Magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
10. Axelrod B.,Themas M., Sbrauen C., (1973): Lipoxigenaze from Soybeans, *Methods in Enzimology*, vol 71, 451
11. Molnar, V., (1973): Prilog proučavanju aktivnosti lipoksigenaza kao pokazatelja kvaliteta sojinog brašna u zavisnosti od uslova skladištenja, Magistarski rad, Poljoprivredni fakultet, Beograd

12. Rice D., Weil S., Steinberg M.P., Nelson A.J., (1981): Effect of Enzyme Inactivation on the Extracted Soybean Meal and Oil, *JAOCS*, 578
13. Simić, D., (1989): Prilog proučavanju dobi-
janju proteina soje i njihove biohemijske
karakteristike u postupku alternativne ek-
strakcije, Doktorska disertacija, Poljopriv-
redni fakultet, Beograd
14. Liener, I.E., (1981): Factors affecting the nutri-
tional quality of soya products, *J. Am. Oil
Chem. Soc.*, 58, 46.
15. Chen, S.S., (1986.): Principles of Soymilk Pro-
duction, *AOCS Short Course on Food Uses of
whole oil and Protein Seeds*, Honolulu, Ha-
waii, May 12-14
16. Veličković, D., Vucelić-Radović, B., Barać,
M., Simić, D., (1992): Change of trypsin inhibi-
tor activity as a function of pressure and the
duration of thermal treatment of soybean
flour, *Rev. of Res. Work Fac. Agr. Belgrade*,
37,109.
17. Veličković, D., Vucelić-Radović, B., Barać,
M., Stanojević, S., (1997): Antinutritivni
parametri hidrotermički tretiranog lomljenog
sojinog zrna, Savetovanje: Proizvodnja i
prerada uljarica, *Zbornik radova*, Bar, 360
18. Veličković, D., Vucelić-Radović, B., Barać,
M., Stanojević, S., (1998): Usporedno ispitiv-
vanje aktivnosti inhibitora tripsina i ureaze u
različito tretiranim frakcijama lomljenog
sojinog zrna, III Jugoslovenski simpozijum
prehrambene tehnologije, Beograd, *Zbornik
radova*, sveska III, 44-48
19. Veličković, D., Vucelić-Radović, B., Barać,
M., Stanojević, S., (2000): Change of soybean
polypeptide composition during thermal inac-
tivation of trypsin inhibitors, *Acta Periodica
Technologica (APTEFF)*, 31, 193-199
20. Yoshida, H., Takagi, S., Kajimoto G.,
Uamagucshi M., (1997): Microwave roasting
and phospholipids in soybeans at different
moisture contents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74,
117
21. Barać, M., Stanojević S., Jovanović S., (2005):
Characterization of alkali-modified soy pro-
tein concentrate, *Acta Alimentaria*, 36, 11-21
22. Savvides I., (1997.): Studije mogućnosti
proizvodnje lako svarljive dečije hrane na bazi
žita obogaćene proteinima soje, Specijalistički
rad, Poljoprivredni fakultet, Beograd
23. Soicni, A., Hirojo, K. (1987): Comparative nu-
tritional value for amino acids, oligopeptides
and soybean protein, *JAOCS*, 64 (12)
1692-1696
24. Fulmer, R (1989): The preparation and prop-
erties of defatted soy flours and their products,
*Proceedings of the World Congress on Vege-
table protein utilization in human foods and
animal food stuffs*, Applewhite, T.H.J., *Am.
Oil Chem. Soc.*, Champaign USA, 55

RAZVOJ INDUSTRIJE ULJA U SRBIJI PO ISTORIJSKIM PERIODIMA

Olga Čurović, Bogdan Berić

Industrija ulja zbog svog značaja za ukupan razvoj poljoprivredne proizvodnje i daljeg razvoja prehrambene industrije je važan segment ukupne privrede Srbije.

U svom dugogodišnjem razvoju industrija ulja je postala jedna od vodećih prehrambenih delatnosti privrede u našoj zemlji. Zato je važno podsetiti se na njen razvoj kroz vremenske periode, kroz različite društveno ekonomske i političke sisteme, odnosno podsetiti se na istorijski razvoj ove veoma važne privredne grane.

DEVELOPMENT OF OIL INDUSTRY IN SERBIA DURING HISTORICAL PERIODS

Oil industry is an important segment of Serbian economy due to the importance for the total development of agricultural production and further development of food industry.

During the long-range development, the oil industry became one of the leading food activities of economy in our country. Therefore, it is important to remind of the development through time periods, different social-economy and politic systems, i.d. to remind of historic development of this very important economy branch.

Kada je počela organizovana zanatska ili industrijska proizvodnja jestivog ulja u Srbiji? Na ovo pitanje malo je relevantnih egzaktnih odgovora. Neki smatraju da je to u 1855. godini kada je mudri jevrejski trgovac Jakob Lenji podigao prvu radionicu za proizvodnju ulja u Vrbasu. Prema drugima, naročito na području Vojvodine, mnogo ranije proizvodilo se jestivo ulje u domaćim primitivnim zanatskim radionicama. Sigurno da proizvodnja jestivog ulja počinje u Vojvodini onda kada su se počele masovnije sejati ratarske kulture koje su u svom plodu ili semenu sadržavale ulje.

Naša država i naši narodi bili su pod vlašću dve moćne carevine, i to Habzburške monarhije i Otomanske imperije. Obe carevine uticale su na naš opšti društveno-ekonomski razvoj.

Na području današnje Vojvodine u 17. i 18. veku život na selu bio je težak i primitivan. Kuće su građene kao zemunice, gde se živelo pod zemljom. Poljoprivredna proizvodnja bila je primitivna, uglavnom se gajila pšenica, raž i ovas. Ishrana stanovništva bila je jednolična. Deca su

umirala od raznih bolesti, a odrasli od tuberkuloze.

Krajem 18. veka dolazi do određenih društveno-ekonomskih promena. Zabranjuje se gradnja kuća zemunica. U područjima Vojne granice (uglavnom današnje Vojvodine) intenzivnije se obrađuje poljoprivredno zemljište.

Stanovništvo u Vojnoj krajini – graničari, dobijaju od cara iz Beča određene privilegije, naročito u poljoprivrednom zemljištu, kao i druge povlastice. I pored ovih privilegija društveno socijalni problemi bili su i dalje veliki.

Većinu stanovništva Vojne granice činili su Srbi*.

Na području Vojvodine krajem 18. veka dolazi do velikih promena od demografskih do proizvodnih.

Posle smrti Marije Terezije 1780. godine, vladar Austrijske višenacionalne države postaje stariji sin Marije Tereze, Josif II, koji sprovodi reforme u državi.

Reformator Josif II kolonizuje Vojvodinu i dovodi nemačke seljake, a da bi im pomogao propisivao im je do sitnica uslove života. Bio je naklonjen poljoprivredi i seljacima.

Olga Čurović, Bogdan Berić, Poslovna zajednica "Industrijsko bilje", Novi Sad

* Izvor Srbi u Vojvodini, Dr Dušan J. Popović, Matica Srpska

Ta planska kolonizacija ojačala je posle takozvanog "Pozivnog dekreta" (Werbepatent) za naseljavanje Bačke i Banata. Dekret kolonizacije Josif II potpisao je 21. XI 1781. godine. Dekret se u prvom redu odnosio na koloniste iz krajeva Gornje Rajne.

Krajem 18. veka i početkom 19. veka na područje Vojvodine gde su uglavnom živeli Srbi, doseljavaju se i drugi narodi, kao što su Slovaci, Česi, Rusini, Ukrajinci, Mađari i dr.*

Doseljavanjem Nemaca u Vojvodinu dolazi do velikih promena načina života kod seoskog stanovništva. Nemci svoj mentalitet i radne navike primenjuju i u novoj sredini, naročito u poljoprivrednoj proizvodnji.

Nemci, dolaskom u ove krajeve, pored njihovog radnog mentaliteta, sobom su doneli i određene alatke i razna semena.

O Nemicima mnogi sociolozi i statističari tog vremena dali su određene karakteristike: "Oni su najugledniji, najvredniji i najbogatiji. U vrednoći su neumorni, a udvostručenim znanjem obavljaju poljoprivredu. Najčešće žele da proizvode takve proizvode koji su najunosniji". Njihovim dolaskom slobodno se može reći da počinje proizvodnja industrijskog bilja u Vojvodini, kao što su: kudelja (konoplja), lan, uljana repica, duvan i dr.

Kao odlični zemljoradnici Nemci su uspeali da u ovim krajevima proizvode viškove poljoprivrednih proizvoda koje su izvozili. Bečej je bio glavno mesto za izvoz žita, ne samo u Austriju nego i druge zemlje Evrope.

Dolaskom Nemaca u Apatin, stvorio se jedan značajan poljoprivredni centar na Dunavu.

U Apatinu počinje velika proizvodnja kudelje (konoplje). Apatinska kudelja imala je kvalitetna vlakna. Tražnja za ovom kudeljom bila je izražena od Budimpešte, Beča, Linca i drugih krajeva Evrope.

Druga značajna industrijska kultura na području Apatina bila je uljana repica. U Apatinu su postojale četiri male uljare sa mlinovima za proizvodnju jestivog ulja. Setva uljane repice počinje se širiti celom Vojvodinom.

Uljana repica krajem 18. veka bila je glavna uljana industrijska kultura. Proizvodilo se jestivo ulje industrijskom preradom. Proizvodnja uljane repice 1855. godine bila je na području Srpskog Vojvodstva u Tamiškom Banatu, sa 17.166

hektara proizvelo se 215.602 austrijski mer (1 aus. mer = 56 kg).**

Proizvodnja uljane repice u slobodnim kraljevskim gradovima 1864. godine iznosila je u Bačko-bordoškoj županiji 272,44 vagona, Tortanska županija 530,95 vagona i Novi Sad 4,03 vagona.

Zainteresovanost seljaka za setvu uljane repice sve više se širila u Vojvodini. To je bilo izraženo u periodu posle izgradnje velike fabrike za proizvodnju ulja u Vrbasu 1855. godine.

U Bačkoj se intenzivnije obrađuje poljoprivredno zemljište i stvaraju se značajni centri od Sombora, Odžaka, Vrbasa i dr.

Nemačko stanovništvo počinje da se širi i u ostalim krajevima Vojvodine. Nemci naseljavaju Srem. Dolaze u Indiju 1825. godine. Dolaze u Srem u plodnija područja. Srbi u Sremu bili su više stočari nego ratari. Nemci su uzimali od Srba zemlju u zakup. Oni su u celoj vojnoj granici, gde su imali priliku, zakupljivali ili kupovali zemlju od Srba. Bili su vrsni ratari.***

U centralnom delu Srbije, koja je bila pod Otomanskom imperijom, privreda je bila primitivna, naturalnog karaktera. Prvi Srpski Ustanak 1804. godine, počeo je kao revolucionaran pokret srpskih seljaka – raje, protiv čitluka, spahija, nasilnika feudalnih eksploatatora. Kasnije ova seljačka revolucija primila je opšte anti feudalno i nacionalno – oslobodilačko obeležje.

Hatišerifom od 26. X 1833. godine, srpski seljak postaje socijalno i nacionalno slobodan. Postao je vlasnik zemlje koju obrađuje. Uklanjanjem feudalnog poretka, seljačka revolucija izvršila je i odigrala ulogu građanske demokratske revolucije i stvoreni su uslovi za razvoj kapitalističkog društva.

U zaostaloj poljoprivredi, seljak se orijentisao za onu proizvodnju koja mu omogućava osnovnu životnu egzistenciju. Glavna proizvodnja bila je stočarstvo. U biljnoj proizvodnji glavne kulture bile su žitarice.

Pokretanje privredne aktivnosti omogućila je trgovina u stočarstvu. Knez Miloš bio je vodeći marvenski trgovac. Sa stočarstvom se trgovalo i animalnim masnoćama.

Podizale su se klanice za koze, kozare ili kako su ih zvali "derionice". Ove klanice imale su veliku ulogu u proizvodnji loja. Klanice su građene van naseljenih mesta ili gradova u blizini reka.

* Izvor: Josif II i Srbi, Akademik Dejan Medaković

** Izvor: Demografska agrarna statistika Vojvodine 1767-1867, Dr Antal Hegediš

*** Radoslav Marković paroh, Pravoslavna srpska parohija Indija 1901. godine.

Kapaciteti tih klanica bili su dosta veliki. Trgovac Miša Anastasijević otkupljivao je i do 20.000 koza. Imao je klanicu na Dunavu kod Donjeg Milanovca.

U Srbiji loj se koristio u ishrani stanovništva. Takođe su ga sapundžije upotrebljavale za proizvodnju sapuna i sveća. Veći deo se izvezio u Austriju, gde je imao dobru prođu.

Za vreme vladavine Miloša Obrenovića u Srbiji vidno se razvija trgovina. Dolazi do brzih demografskih promena, naročito u Beogradu. Stvaraju se klase građana, trgovaca, finansijera, zanatlija, industrijalaca i intelektualne elite. Građansko društvo prihvata uglavnom austrijske manire, od ishrane, nošnje do zabave i balova. Uvozi se velika količina robe široke potrošnje iz Austrije. Beograd se sve više razvija, jačaju finansijske i trgovačke oligarhije.

Gradsko stanovništvo u Srbiji, a naročito u Beogradu u sklopu prilagođavanja građanskom životu evropskih zemalja, koriste nove proizvode u ishrani. Jedan od prehrambenih proizvoda je i jestivo ulje. Ulje se uvozi iz Austrije (iz Zemuna i Novog Sada). Ono se koristi u manjim količinama. Koristi se kao lekovita hrana i u danima verskog posta.

Ideja o proizvodnji ulja u Srbiji potekla je 1838. godine od jednog bogatog plemića iz Beča, Nikole Smolenića-Ritera. Smolenić se 12. IV 1838. godine obratio Knezu Milošu Obrenoviću da mu dodeli odobrenje za otvaranje fabrike šećera i ulja. U obrazloženju navodi da bi šećer proizvodio od biljke duleka (bundeve). Od ploda bundeve proizvodio bi šećer, a od semenki ulje.

Takvi predlozi kod Kneza Miloša Obrenovića vrlo povoljno su primljeni. On je poslao svog predstavnika Aleksu Simića u Beč, da bi kod Smolenića lično prikupio informacije o proizvodnji ulja. Smolenić je tačne proračune i predloge poslao Knezu Milošu Obrenoviću.*

Kao prva industrijska proizvodnja ulja na području današnje Republike Srbije, počinje 1855. godine u Vojvodini, u Vrbasu.

Prvi period zato označavamo od 1855. godine kada je jevrejski trgovac Jakob Lenji podigao prvu radionicu za proizvodnju ulja. Bogati i mudri trgovac Jakob Lenji svoj kapital uložio je u proizvodnju ulja. Očekivao je uvećanje kapitala. Podignuta fabrika ulja kontinuirano je proizvodila ulje. Uradio je tehnološke inovacije.

Sirovine za proizvodnju jestivog ulja u tom vremenu bile su: uljana repica i bundevine

semenke. Proizvedeno sirovo ulje u Vrbasu slalo se na rafinaciju u Budimpeštu i Koprivnicu. Ulje proizvedeno u Vrbasu koristilo se i za tehničke svrhe, za proizvodnju kolomasti i proizvodnju sapuna, u radionici pored uljare.

Prava industrijska prerada suncokreta i proizvodnja suncokretovog ulja počela je 1923. godine. Značajnija proizvodnja i rafinacija u sopstvenoj fabrici u Vrbasu počela je 1934. godine.

Drugi period razvoja industrije ulja Srbije smatra se početkom XX veka do četrdesetih godina. U tom vremenu pored Vojvodine koja proizvodi jestivo ulja, planira se i u drugim krajevima Srbije (Kruševac i Veliko Gradište) da se podižu fabrike za proizvodnju ulja.

Fabrika ulja u Vrbasu pod nazivom "Vojvodina" stalno se tehnološki usavršavala. Ozbiljna prerada suncokreta počela je 1934. godini. Suncokret se u početku uvezio iz Bugarske, a istovremeno počinje veće gajenje u Vojvodini.

Fabrika počinje da stvara veliki profit, viši činovnici u uljari "Vojvodina" Oskar Hajn i Danilo Meder, videvši koliko se zarađuje u proizvodnji ulja, osnivaju i podižu novu uljaru u Vrbasu kojoj daju ime "Domaća".

Krajem 19. veka u Bečkerek (Zrenjaninu) stvaraju se ideje i formira "Ured za izgradnju Bečkereške uljare". Prva veća proizvodnja bila je 1916. godine, kada je podignuta fabrika za preradu kukuruza i tvornica ulja "Begej". Ulje proizvedeno ceđenjem služilo je za podmazivanje mašina, opreme i oružja Austrougarskog Balkanskog fronta. Dnevna proizvodnja fabrike dostizala je do 5 tona. Fabrika je radila do 1925. godine, kad je iz ekonomskih razloga zatvorena.**

Osnivanjem zadruge proizvođača uljanih kultura 1937. godine u Petrogradu (Zrenjanin), koju su sačinjavali najveći veleposednici Banata, stvorena je ideja da se podigne fabrika za proizvodnju jestivog ulja. Ta ideja podstaknuta je od bogataša dr Aleksandra Šajovića. On je video veliku zaradu u proizvodnji ulja.

Tada su bile niske nadnice i seljaci su počeli veću setvu suncokreta, a ulje sve više koristili za ishranu u domaćinstvima. Dr Šajović uključio je i beogradskog bankara Slavka Singera, formirali su akcionarsko društvo i dali naziv društvu i uljari ime "Beograd". Bilo je velikih nagađanja o lokaciji fabrike ulja. Dr Aleksandar Šajović zalagao se da fabrika bude podignuta u Srpskoj Crnji, na njegovom imanju. Ministarstvo trgovine

* Izvor: Dr Ljubiša Protić, Razvitak industrije i prometa dobara u Srbiji za vreme prve vlade Kneza Miloša, "Rad" 1953. godine. Beograd

** Izvor: Šezdeset "Dijamantovih" godina, Zrenjanin 1968. godine

i industrije kraljevine Jugoslavije nije dalo saglasnost da se fabrika podigne u Srpskoj Crnji.

Resorni Ministar Kraljevine Jugoslavije odobrio je 1. aprila 1938. godine da se osnuje fabrika ulja "Beograd". Sedište fabrike bilo je u Beogradu, da bi se početkom izgradnje fabrike sedište preselilo u Petrovgrad (Zrenjanin).

Fabrika ulja "Dunavka" u Velikom Gradištu osnovana je 1938. godine kao radionica za preradu suncokreta. Fabrika je bila vlasništvo mesnog akcionarskog društva. U ovoj maloju zanatskoj radionici vršila se predrafinacija sirovog ulja. Ulje se punilo u flaše pod nazivom "Zlatni Pek". Tehničko tehnološki način i uslovi bili su vrlo zastareli i neadekvatni za racionalnu proizvodnju jestivog ulja.

Interes potrošača za jestivim ulja u centralnom delu Srbije još od 1935. godine opredelilo je hemičare u Kruševcu da uđu, pored postojeće proizvodnje hemijskih proizvoda, u proizvodnju jestivog ulja. U tom vremenu počinje i interesovanje šumadijskih seljaka za proizvodnju suncokreta.

Treći period razvoja industrije jestivog ulja u Srbiji svrstava se u vremenu od 1945-1960. godine. To je period dinamičnog razvoja industrije u Socijalističkoj Federativnoj Narodnoj Republici Jugoslaviji. Fabrike ulja iako su radile od 1941. do 1945. godine, taj rad u kontinuitetu nije bio intenzivan. Tehnoloških inovacija i investicija nije bilo. Fabrike su držale okupacione vlasti.

Posle završetka II Svetskog rata u obnovi i izgradnji zemlje, fabrike jestivog ulja dale su ogroman doprinos izvršavajući petogodišnje planove države gde se podrazumevalo i usavršavanje tehnologije. Počinju ozbiljne investicije. Postojeće fabrike ulja, a naročito one u Vrbasu i Zrenjaninu, ugrađuju novu opremu, proširuju proizvodne kapacitete i grade skladišne prostore.

U I petogodišnjem planu izgradnje zemlje 1947. godine, podiže se nova fabrika ulja na Kosovu i Metohiji, u Uroševcu.

Takođe 1946. godine počinje se graditi potpuno nova fabrika ulja pod starim nazivom "Domaća" u Vrbasu, i 1947. godine pušta se u proizvodnju.

Fabrika ulja u Zrenjaninu koja tada nosi naziv "Drugi oktobar" izgradila je skladišne kapacitete suncokreta za 6.000 tona.

U narednim godinama nastavlja se modernizacija i proširenje kapaciteta i nabavka nove opreme u vojvođanskim uljarama. Tako fabrika "Domaća" u Vrbasu 1950. godine pušta u rad ekstrakciju sa šest ekstraktora. U Zrenjaninu

1951. godine izgrađena je nova rafinerija, kapaciteta 50 tona na dan.

U Vrbasu se 1955. godine otvara novo odeljenje predrafinacije i proizvodi kvalitetnije ulje, a 1957. godine pušta se u rad pogon za proizvodnju vodonika, izgrađeno je postrojenje za hidriranje ulja kapaciteta 50 tona na dan i rafinacija hidriranih ulja – masti kapaciteta 25 tona na dan. Pušten je u rad pogon za proizvodnju margarina kapaciteta 1 tonu na dan.

U Zrenjaninu 1951. godine izgrađena je nova rafinerija kapaciteta 50 tona na dan. 1957. godine pušta se u rad fabrika "Bima" za proizvodnju biljnih masti.

Fabrika ulja u Velikom Gradištu u sklopu planskih zadataka razvoja Republike Srbije 1958. godine krenula je sa radom modernizovana i sa novom opremom. Isporuku opreme i njenu montažu izvršilo je brodogradilište "Tito" iz Beograda. Ovo je značajan podatak jer se radi o opremi i projektovanju koje je izvršilo domaće preduzeće. Prve godine po ugrađenoj novoj opremi fabrika je proizvela 343 tona, a 1959. godine proizvedeno je 723 tona ulja.

Fabrika za preradu soje u Obrenovcu sagrađena je 1957. godine, kapacitet je prerada soje od 37.000 tona, silosi od 50.000 tona. Proizvodi sojino ulje, pogaču i sojino brašno.

Četvrti period od 1960-2000. godine

To je period dinamičnog razvoja industrije ulja Srbije. Proces modernizacije uljarske industrije se intenziviraju. Regionalni razvoj u zemlji bio je predmet svih državnih i političkih institucija. Na osnovu ove konstatacije gradi se 1963. godine fabrika ulja u Novoj Crnji.

Fabrika ulja u Novoj Crnji predviđena je da prerađuje ricinus, koji se tada najviše gajio u Banatu. Uljara u Novoj Crnji imala je svoj razvojni put u više faza.

Sredinom 1970. godine podignuta je potpuno nova moderna fabrika za proizvodnju sirovog ulja od svih vrsta uljarskih sirovina. Kapacitet fabrike je prerada 100.000 tona suncokreta u toku godine.

Veliki investicioni poduhvat fabrike je u 1999. godini kada je izgrađena i puštena u rad jedna od najmodernijih rafinerija za rafinisanje sirovog ulja. Kapacitet rafinerije 120 tona dnevne proizvodnje. Uz rafineriju je izgrađena i puniona za rafinisano ulje.

U šezdesetim godinama prošlog veka fabrika ulja u Vrbasu nastavlja svoj razvoj. Investicije obuhvataju modernizaciju postojećih linija. Puštena je u rad linija za proizvodnju i pakovanje biljne masti, proizvodnju margarina, puniona i dr. I u sedamdesetim godinama izgrađena je i

rekonstruisana rafinerija jestivog ulja i biljne masti kapaciteta 700 tona prerade suncokreta na dan. Puštena je u rad nova puniona PVC ambalaže i dr.

U ovom periodu i uljara "Dijamant" iz Zrenjanina nastavlja svoj razvoj. Pušta u rad novu automatsku punionu staklenih boca, kapaciteta 2.000 boca na sat. "Bima" ulazi u sastav fabrike ulja i počinje proizvodnja biljne masti iz suncokretovog ulja. Izvršena je rekonstrukcija rafinerije kapaciteta od 100 tona dnevne proizvodnje. Rekonstruiše se proizvodnja biljne masti i udvostručuje se kapacitet. Počinje proizvodnja jestivog ulja iz kukuruznih klica.

Sedamdesetih godina prošlog veka otvara se fabrika margarina sa novim tehnološkim linijama.

Izgrađena je nova puniona sa PVC ambalažom uz povećanje kapaciteta na 200 tona na dan. Rekonstruiše se rafinerija uz povećanje kapaciteta na 200 tona na dan. Rekonstruiše se i sirova strana fabrike. Ugrađuju se nove linije prese, ekstraktori. Povećan je dnevni kapacitet koji iznosi 600 tona dnevne prerade. Racionalnije i kvalitetnije se proizvodi suncokretova sačma.

U osamdesetim godinama prošlog veka fabrika nastavlja dinamičan razvoj. Počinje proizvodnja margarina "Dobro jutro" i margarina za konditorsku industriju. Podiže se i pušta u rad nova fabrika margarina, čvrstih masnoća i majoneza. Izgrađeni su pogoni za proizvodnju praškastih aditiva, na bazi vlastitog emulgatora, silosi i dr.

Fabrika ulja u Kruševcu u ovom periodu ima ogroman tehnološki napredak. Izgrađeni su silosi od 20.000 tona za smeštaj suncokreta. Rekonstruisana je ekstrakcija čiji je kapacitet 80 tona na dan, a rafinerije 40 tona dnevne proizvodnje. Izgrađena je nova puniona sa bocama od PVC ambalaže.

Uljara u Velikom Gradištu u ovom razvojnom periodu označava svoj istorijski poduhvat u svom bitisanju. Od primitivne radionice postaje moderna fabrika. U 1978. godini fabrika počinje proizvodnju i na novoj lokaciji i sa potpuno novom modernom opremom. Kapaciteti fabrike 180 tona dnevne prerade suncokreta.

Novi industrijski gigant industrije ulja Jugoslavije, koji je podignut 1972. godine u severno-zapadnoj Bačkoj je fabrika ulja u Somboru.

To je moderan gigant prehrambene industrije koji je smešten u romantičnom gradu Somboru. Istorija ovog grada je burna. Od svog osnivanja 1749. godine bio je centar župana, plemića, veleposednika, slikara, pesnika, književnika, bankara i druge gospode. Tek u godinama

socijalističke Jugoslavije njegova romantika utapa se u privredni razvoj. Od Somborskih privrednih objekata nesumnjivo je fabrika ulja vodeća fabrika. Ona je pokrenula mnoge privredne aktivnosti ovog kraja.

To je fabrika koje je dala ogroman doprinos ukupnom privrednom i društvenom razvoju. Kapacitet fabrike je 300 tona dnevne prerade suncokreta, 150 tona dnevne proizvodnje rafinisanog ulja. Podignuta je fabrika margarina koja je počela sa radom 1994. god. Kapacitet je preko 10.000 tona u toku godine. Izgrađena je nova puniona sa PET bocama. Raspolaze i sa drugim savremenim objektima.

U sremskoj ravnici 1970. godine počela je sa radom novopodignuta fabrika ulja u Šidu, u relativno proizvodno nerazvijenom delu Vojvodine i dobroj lokaciji. Ciljevi kod izgradnje ove fabrike bili su aktiviranje prirodnih resursa ovog kraja. Plodno tlo i velike mogućnosti za proizvodnju suncokreta, soje i uljane repice. Fabrika proizvodi sirova ulja, kapacitet je preko 350 t dnevne prerade suncokreta, sada radi sa potpuno rekonstruisanom opremom i novim proizvodom, a to je biodizel. Raspolaze i sa drugim objektima.

Početkom novog milenijuma, nakon privatizacije, pored fabrike ulja u Šidu se podiže moderan pogon za proizvodnju biodizela.

Fabrika za preradu soje

Društvenim dogovorom o obezbeđenju dovoljnih količina jestivog ulja, koje je donelo Savezno Izvršno Veće 1974. godine, predviđeno je i podizanje novih fabrika. Akcionim programom proizvodnje suncokreta, soje i jestivog ulja u Vojvodini, programirano je i podizanje fabrike za preradu soje u Bečeju. To je bio revolucionaran čin Vojvođanske poljoprivrede. Soja je važna uljana i proteinska kultura. Setvom i preradom soje u Vojvodini dolazi do prestrukturiranja poljoprivrede. Tu su procesi koji vode ka vrlo intenzivnoj poljoprivredi.

Tako 1983. godine završena je i počela sa radom fabrika za preradu soje u Bečeju. To je veliki gigant, koji se svrstava u vodeće fabrike za preradu soje u Evropi. Ta je fabrika ogroman doprinos široj društvenoj zajednici, naročito u platnom i deviznom bilansu zemlje. On je stožer modernog agrara. Kapacitet fabrike je prerada preko 160.000 t soje u toku godine. Silosni kapaciteti oko 100.000 t. Proizvodi sirovo i degumirano ulje i sačmu. Preradom soje stvara se diverzifikovan proizvod.

LITERATURA

1. Srbi u Vojvodini, Dr Dušan J. Popović, Matica Srpska Novi Sad
2. Josif II i Srbi, Prof. dr Dejan Medaković, akademik, Prometej Novi Sad
3. Dr Ljubiša Protić, Razvitak industrije i prometa dobara u Srbiji za vreme prve vlade Kneza Miloša "Rad", 1953. Beograd
4. Radoslav Marković, paroh, Pravoslavna Srpska parohija u Inđiji 1903.
5. Marijan Rac, Ulja imasti, Beograd 1964.
6. Demografska agrarna statistika Vojvodine 1767-1867. godine, Dr Antal Hegediš
7. Ing Vladimir Đorđević: Gajenje uljanih useva, Srpsko poljoprivredno društvo, Težačka biblioteka Beograd 1935.
8. Ing E.B. Sulce: Gajenje suncokreta, Poljoprivredno izvozno akcionarsko društvo Beograd, 1940.
9. "Vital" 140 godine, Vrbas 1995.god.
10. "Šezdeset Dijamantovih godina", Zrenjanin 1998. godine
11. Mr Bogdan Berić: Industrijsko bilje – proizvodnja, prerada, promet, politika, Novi Sad 2000. godine
12. Godišnji izveštaj PZ "Industrijsko bilje" Novi Sad
13. Industrija ulja na našim prostorima: Uljarstvo, br.1-2 (2004) Olga Čurović, Bogdan Berić

NOV TEHNOLOŠKI POSTUPAK UKLANJANJA VOSKOVA IZ ULJA U DIJAMANTU A.D.

Slobodan Mitrović, Etelka Dimić, Katarina Grujin, Sonja Muc

Jedan od neizbežnih tehnoloških procesa u rafinaciji suncokretovog ulja je vinterizacija. Ona podrazumeva kristalizaciju voskova u ulju i njihovo izdvajanje, obično filtracijom. Sadržaj voskova u jestivom ulju mora biti ispod 14 ppm da bi ulje bilo bistro u uslovima Cold testa. U ovom radu je opisana izmena tehnološkog procesa rafinacije kako bi se uspešno prerađivalo ulje bez obzira na kvalitet u pogledu sadržaja voskova u sirovom ulju. Šematski su prikazani prethodni i novi tehnološki proces sa izmenama. Utvrđene su kritične tačke novog procesa kao i optimalne vrednosti parametara u procesu.

Ključne reči: voskovi, sapuni, izdvajanje

NEW TECHNOLOGICAL PROCESS OF REMOVING OF WAXES FROM THE OIL IN DIJAMANT A.D.

One of the inevitable technological processes in sunflower oil refining is winterisation. Actually it is crystallisation of waxes and their separation from the oil on the filter. The content of waxes in the edible oil must be below 14 ppm. The change of the refining process is described in this paper in order to process the oil successfully no matter what the content of waxes in the crude oil is. The new and the previous technological process have been shown on the scheme together with all their changes. All critical points of the new process have been evaluated as well as its optimal parameter values.

Key words: waxes, soaps, separation

UVOD

Tokom 2008. godine, zbog povećanog zahteva tržišta za jestivim uljem, morao se preskočiti prvi korak u tehnološkom procesu prerade sirovog ulja, odnosno njegovo odležavanje.

Sadržaj voskova u suncokretovom ulju koje je išlo na vinterizaciju je iznosio preko 1.200 ppm. Vinterizacija, odnosno filtracija na Ama-filterima daje garantovani kvalitet za ulje koje ide na filtraciju sa oko 500 ppm voskova.

Kvalitet izlaznog ulja je ostao dobar ali se otežana filtracija, zbog visokog sadržaja voskova, odrazila na pad kapaciteta. Iz tog razloga radilo se na izmeni tehnološkog procesa rafinacije radi uklanjanja povećanog sadržaja voskova. Tehnološki proces se odvijao tako da je sirovo ulje prvo išlo na neutralizaciju, zatim na deodorizaciju.

Finalna obrada ulja je bio proces vinterizacije: deodorisano ulje je išlo na kristalizaciju radi formiranja kristala voskova i zatim na filtraciju. Voskovi su se zadržavali na filtacionoj pogači ali se pogača veoma brzo zasićavala prevelikom količinom voskova, što je uticalo na smanjenje filtrabilnosti. Takvim redosledom u procesu prerade i načinom izdvajanja voskova iz ulja nije se mogao ostvariti potreban kapacitet.

U toku septembra 2008. godine preradili smo tehnološke linije u procesu rafinacije suncokretovog ulja tako što se uvelo dodatno odvajanje voskova pre samog postupka filtracije. Veći deo voskova se odvaja na samočišćenju separatoru S2 koji je ugrađen u liniju vinterizacije. Odvajanje voskova na ovaj način je omogućeno dodavanjem rastvora natrijum-hidroksida (lužine) u ulje i stvaranjem sapuna pre kristalizacije kada voskovi na nižim temperaturama postaju hidrofilni a sapuni ih, kao površinski aktivne materije, povlače sa sobom.

Slobodan Mitrović, Katarina Grujin, Sonja Muc, "Dijamant" A.D. Zrenjanin
Etelka Dimić, Tehnološki fakultet, Novi Sad

OPIS TEHNOLOŠKOG POSTUPKA UKLANJANJA VOSKOVA IZ ULJA

Prva faza hemijske rafinacije je, kao i do sada, neutralizacija ulja, koja prvenstveno ima za cilj uklanjanje slobodnih masnih kiselina (SMK). Pored SMK, u ovoj fazi rafinacije, dodatkom fosforne kiseline uklanjaju se i fosfatidi. Novi proces zahteva da neutralisano ulje, koje ide na odvoštavanje separatorom, sadrži najviše 50 ppm fosfora, kako bi se smanjili dalji gubici.

Pre promene procesa, neutralisano ulje je išlo na deodorizaciju, takvo se hladilo i kristalísalo, a zatim išlo na filtriranje.

Druga faza u izmenjenom postupku je uklanjanje voskova. Neutralisano ulje na izlazu iz sušnice je temperature 85-90°C. Ono se hladi do temperature od 8°C do 13°C i prebacuje u kristalizator. U toku prebacivanja u neutralisano ulje kontinualno se dozira lužina u cilju naknadnog stvaranja sapuna. Ulje odležava u kristalizatorima, uz mešanje od 5 o/min, u toku 12-14 sati. Kako ne bi dolazilo do sedimentacije sapuna u kristalizatorima, sadržaj sapuna u ulju

posle doziranja lužine ne bi smeo biti veći od 3.500 ppm. Nakon odležavanja ulje iz kristalizatora prebacuje se kroz cevni izmenjivač na kojem se dogreva toplom vodom, na samočisteći separator S2, na kom se odvajaju voskovi i sapuni. Sapuni kao površinski aktivne materije povlače voskove sa sobom. Prolazom kroz separator temperatura ulja se poveća za 1-2°C. Sa separatora ulje se usmerava u sud odakle se transportuje na Ama-filtre. Takvo ulje u sebi sadrži određenu količinu sapuna i voskova.

Pre početka same filtracije na filter rame se nanosi tanak porozni sloj pomoćnog sredstva za filtraciju koji štiti fina sita od zapušavanja i produžava efektivno vreme filtracije. Ovim postupkom se potpuno uklanjaju sapuni i voskovi iz ulja.

Praćenjem procesa i analizom uzoraka ulja došli smo do zaključka da je u novom postupku odvajanja voskova, sa kvalitetom sirovog ulja koje sadrži do 3.000 ppm voskova, potrebno ispoštovati određene granice vrednosti odgo-varajućih parametara u definisanim kritičnim tačkama procesa:

PARAMETAR	GRANICE VREDNOSTI	KRITIČNA TAČKA
sadržaj sapuna u ulju	900-1600 ppm	izlaz iz mixera
sadržaj sapuna u ulju	900-1600 ppm	ulaz u separator S2
sadržaj sapuna u ulju	max 800 ppm	izlaz iz separatora S2
temperatura ulja	16-19°C	ulaz u separator S2
temperatura ulja	17-20°C	izlaz iz separatora S2
vлага ulja	max 0,15%	izlaz iz separatora S2
temperatura ulja	17-21°C	u toku filtracije
sadržaj voskova u ulju	<14 ppm	na izlazu iz Ama-filtera

Optimalna temperatura ulja tokom prolaska kroz separator S2 je ograničena iz razloga da ne bi dolazilo do rastvaranja voskova u ulju. Veoma hladno ulje ometa rad separatora i ne obezbeđuje potreban kapacitet. Pokazalo se da sadržaj vlage u ulju do 0,15% ne smeta radu Ama-filtera.

Treća faza rafinacije je deodorizacija. Izmenom postojećeg tehnološkog postupka postiglo se da krajnja faza rafinacije ulja ne bude vinterizacija već proces deodorizacije ulja. Sam postupak deodorizacije se odvija kao i do sada.

Proces deodorizacije se vodi u polukontinualnom deodorizatoru, odnosno destilacionoj koloni od 6 etaža. Temperatura deodorizacije je 230°C pri vakumu do 5 mmHg. Unutrašnja površina deodorizatora je zaštićena od stvaranja polimera koji su nastajali od prisutnih voskova u ulju pre promene redosleda u procesu.

Uvedeni tehnološki postupak uklanjanja voskova zahteva stalno praćenje parametara

procesu i kontrolu uzoraka ulja u internoj laboratoriji. Uzorci ulja za kontrolu sadržaja sapuna i vlage se uzimaju svaka dva sata na ulazu i izlazu separatora S2 i na ulazu u kristalizator. Po izlasku svake šarže iz deodorizatora, pored ostalih redovnih analiza, proverava se bistrina ulja, odnosno kvalitativno se proverava sadržaj voskova i moguća prisutnost filtracionog sredstva u jestivom ulju. Bistrinu ulja kontrolišemo i na izlazu sa Ama-filtera svaka dva sata.

MATERIJAL I METODA RADA

U ovom radu prikazani su rezultati analiza sadržaja vlage i sapuna u ulju za 17 uzoraka uzetih u toku uhodavanja novog procesa. Takođe su prikazani rezultati sadržaja voskova za dve serije uzoraka ulja uzetih u pojedinim fazama procesa. U ovim serijama uzoraka rađene su i paralelne analize sadržaja sapuna i voskova u ulju, u cilju

utvrđivanja njihovog optimalnog međusobnog odnosa. Eksperimentalno su utvrđene optimalne vrednosti sadržaja sapuna i vlage u ulju tokom procesa.

Sadržaj sapuna u ulju je određen metodom SRPS E.K8.036/1991 a sadržaj vlage metodom SRPS ISO 662/2000. Sadržaj voskova je određen modifikovanom metodom selektivne ekstrakcije.

REZULTATI I DISKUSIJA

Analiza sadržaja sapuna i vlage u ulju

Uzorci ulja za kontrolu sadržaja sapuna i vlage su uzimani svaka dva sata na ulazu na separator S2 i na izlazu sa separatora S2. Rezultati analiza su prikazani u tabelama 1. i 2.

Tabela 1. Sadržaj sapuna u ulju
Table 1. Soap content of oil

sapuni u ulju (ppm)		
ulaz S2	izlaz S2	razlika
2015,3	828,73	1187
1721,8	523	1199
2347,6	678,91	1669
2603,3	846,67	1757
1823,7	603,83	1220
1905,1	600	1305
1128,3	543,67	585
1513,4	416,08	1097
1321,2	330,5	991
1037,1	454,36	583
1075,6	375,58	700
1641,1	445,82	1195
1209	550	659
1349	582	767
1325	528	797
1093	570	523
1160	430	730
srednja vrednost		
1545,3	547,48	998

Iz rezultata prikazanih u tabeli 1. se vidi da je u nekim uzorcima ulja sadržaj sapuna viši od vrednosti koje smo odredili kao granicu, tako je i prosek prikazanih rezultata nešto veći od onih koje postizemo pri kontinualnom radu nakon

uhodavanja procesa. Najbolji rezultati u pogledu ostvarenja kapaciteta na filterima su postignuti sa sadržajem sapuna oko 1.200 ppm na ulazu u separator i 500-600 ppm na izlazu.

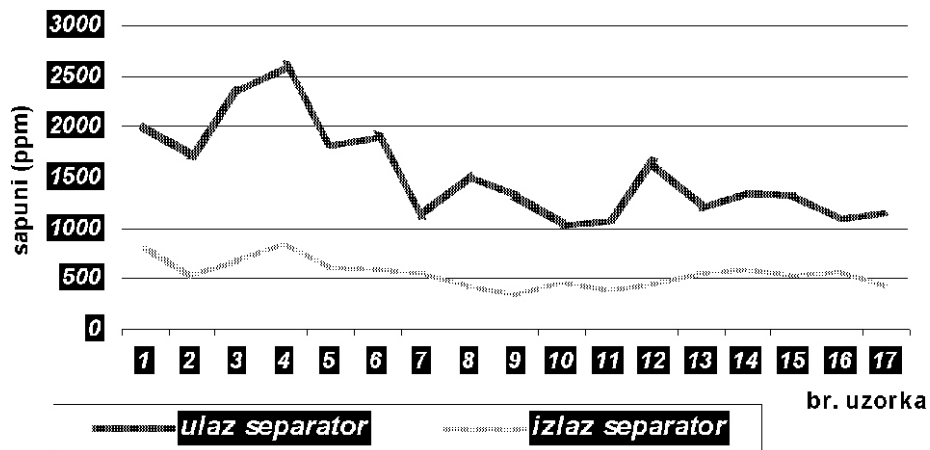
Rezultati prikazani u tabeli 2. pokazuju da se sadržaj vlage u ulju na ulazu u separator kreće oko 0,86%, a na izlazu oko 0,11%. Ulje ovakvog kvaliteta može bez problema da se filtrira na Ama-filterima.

U toku rada smo primetili, kada u ulju koje ulazi na separator ima više od 1.800 ppm sapuna, separator odvaja dobro, ali je sadržaj sapuna u ulju na izlazu preko 600 ppm, pa i 800 ppm. U tim slučajevima rad Ama-filtera je otežan u smislu bržeg rasta pritiska u njemu. Kada sadržaj sapuna u ulju na izlazu pređe 1.500 ppm zagušuje se filter i pored porasta pritiska dolazi do smanjivanja kapaciteta filtracije.

Tabela 2. Sadržaj vlage u ulju
Table 2. Moisture content of oil

vlaga ulja (%)		
ulaz S2	izlaz S2	razlika
1,02	0,12	0,9
0,44	0,11	0,33
1,19	0,13	1,07
1,25	0,11	1,14
1,13	0,08	1,05
1,05	0,11	0,94
0,7	0,12	0,58
1,12	0,07	1,05
0,76	0,11	0,65
0,77	0,14	0,63
0,70	0,13	0,57
0,86	0,12	0,74
0,74	0,13	0,61
0,83	0,1	0,73
0,91	0,12	0,79
0,53	0,13	0,4
0,55	0,11	0,44
srednja vrednost		
0,86	0,11	0,74

Na slici 1. je paralelno prikazan sadržaja sapuna u ulju na ulazu na separator S2 i na izlazu sa separatora S2.



Slika 1. Promena sadržaja sapuna u ulju tokom prolaska kroz separator S2
Figure 1. Change of oil soaps content during separation on S2

Paralelna analiza sadržaja voskova i sapuna u ulju

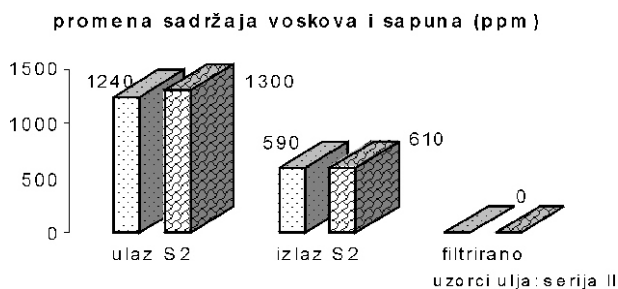
Paralelna analiza sadržaja voskova i sapuna u ulju rađena je na dve serije uzoraka. U tabeli 3. prikazani su rezultati analize uzoraka ulja uzetih na ulazu i izlazu sa separatora S2 i posle procesa filtracije.

Tabela 3. Sadržaj sapuna i voskova u uzorcima serije I i II

Table 3. Soaps and waxes content in samples of series I and II

uzorak	sadržaj voskova (ppm)		sadržaj sapuna (ppm)	
	serija			
	I	II	I	II
sa ulaza u S2	1300	1240	1270	1300
sa izlaza iz S2	700	590	600	610
filtrirano	0	0	0	0

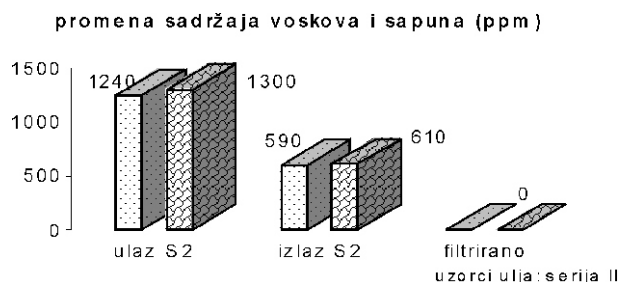
Na slikama 2. i 3. prikazana je promena sadržaja sapuna i voskova u toku procesa odvoštavanja.



Slika 2. Promena sadržaja sapuna i voskova u uzorcima serije I

Figure 2. Change of soaps and waxes content in samples of series I

Sadržaj voskova u uzorcima ulja iz obe serije približan je vrednostima sadržaja sapuna u istim. Na osnovu ovih rezultata zaključili smo da će količina odvojenih voskova biti približno ista sa količinom odvojenih sapuna na separatoru, te da je u ovom slučaju nepotrebno povećavati količinu sapuna u ulju jer s tim povećavamo gubitke na ulju bez nekog značajnog efekta na količinu odvojenih voskova.



Slika 3. Promena sadržaja sapuna i voskova u uzorcima serije II

Figure 3. Change of soaps and waxes content in samples of series II

Nismo imali slučajeve kada je sadržaj voskova u ulju koje ide na odvajanje separatorom bio veći od 1.600 ppm, kako bi analizirali paralelno odvajanje sapuna i voskova na separatoru.

Za naš proces su idealni uslovi kada je sadržaj sapuna u ulju koje ulazi na separator S2 od 900 ppm do 1.600 ppm, a izlazne vrednosti ne prelaze 800 ppm sapuna.

Analiza sadržaja voskova u ulju

Pre promene procesa u rafineriji ulja, kao što smo naveli na početku rada, deodorisano ulje sa sadržajem voskova od oko 1.200 ppm je išlo na odležavanje u kristalizatoru a zatim na filtriranje, što je bilo veliko opterećenje za rad filtera. Odvajanjem voskova prvo na separatoru, a zatim

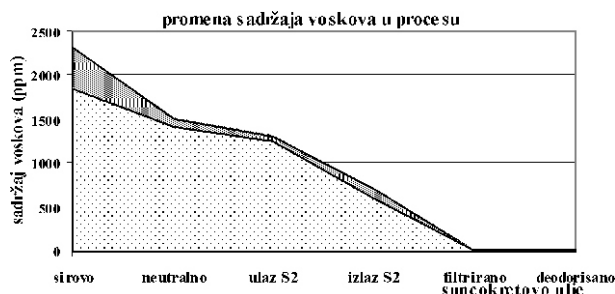
na filteru, omogućen je rad filtera u punom kapacitetu.

Tabela 5. Promena sadržaja voskova u procesu rafinacije ulja u uzorcima serije I i II

Table 5. The change of waxes content in the process of oil refining in samples series I i II

uzorak ulja	sadržaj voskova (ppm)	
	serija	
	I	II
sirovo	2300	1850
neutralisano	1500	1400
sa ulaza u S2	1300	1240
sa izlaza iz S2	700	590
filtrirano	<14	<14
deodorisano	<14	<14

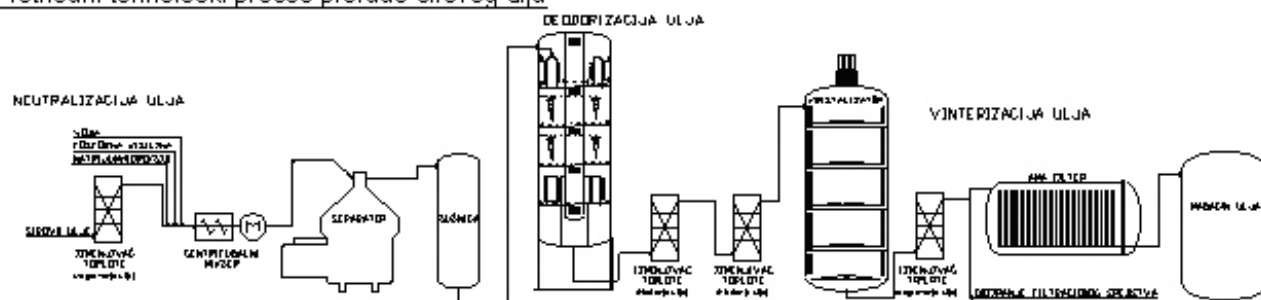
Promena sadržaja voskova u procesu rafinacije ulja ispitana je u 6 različitih uzoraka iz svake serije kako bi se propratilo koliko se, i u kom delu procesa, izdvoji voskova. Rezultati su prikazani u tabeli 5. i na slici 4.



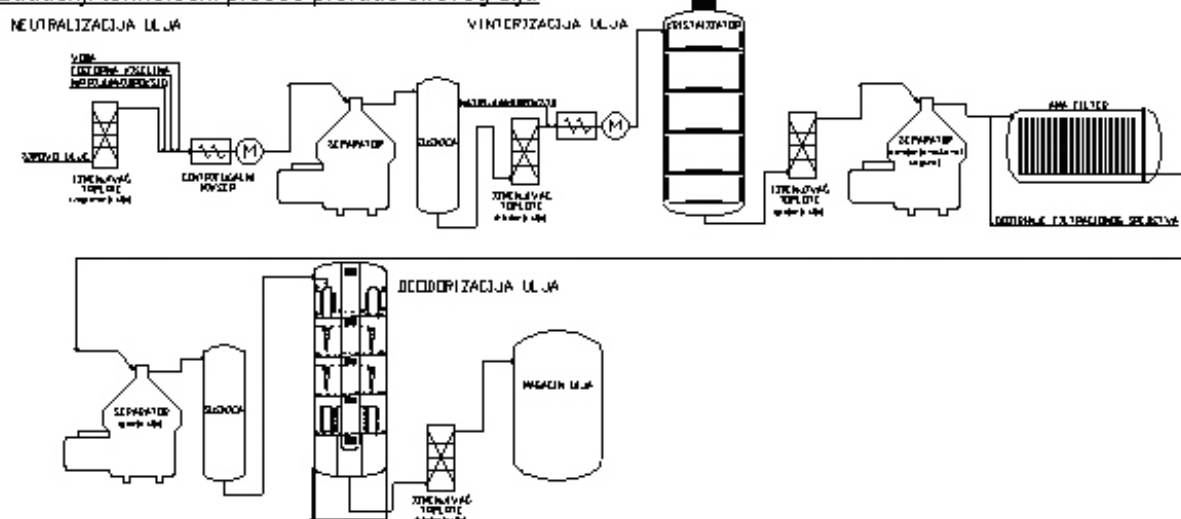
Slika 4. Promena sadržaja voskova u procesu rafinacije ulja

Figure 4. The change of waxes content in the process of oil refining

Prethodni tehnološki proces prerade sirovog ulja



Sadašnji tehnološki proces prerade sirovog ulja



Šema 1. Tehnološki proces u rafineriji ulja pre i posle izmena
Scheme 1. Technological process in oil refinery before and after the changes

Kako je i na slici 4. prikazano, u prvoj fazi rafinacije, na samoj liniji neutralizacije odvoji se 450-800 ppm voskova, odnosno oko 35% od ukupne količine voskova u sirovom ulju, što je

veoma značajno. Ulje koje ulazi u proces vinterizacije sadrži 1.200-1.400 ppm voskova. Pomoću separatora S2 odvoji se oko 600-700 ppm voskova, odnosno dodatnih 30-35% od ukupnih

voskova u sirovom ulju. Ulje koje ide na filtere sadrži 590-700 ppm voskova, što je za 500-600 ppm manje nego pre izmene procesa rafinacije. Ulje koje izlazi iz procesa je odgovarajućeg kvaliteta, sa sadržajem voskova <14ppm.

ZAKLJUČAK

Uvođenjem novog postupka uklanjanja voskova iz suncokretovog ulja uspešno je povećan kapacitet proizvodnje, što nam je i bio cilj, čak za 30%. Primenjene su tehnologije mokrog postupka odvajanja voskova iz ulja, uz promene i inovacije u tehnologiji, kako bi ovaj proces bio najekonomičniji i u što kraćem vremenskom roku dao pozitivne rezultate. Postupak je uveden sa minimalnim mogućim prepravkama postojećeg procesa. Uspešno pro-

menjeni redosled tehnoloških operacija je omogućio proizvodnju ulja još boljeg kvaliteta.

LITERATURA

1. Dimić E.: Voskovi u ulju suncokreta i pregled metoda za njihovo određivanje, Uljarstvo, vol 27. br 1-2, 1990.
2. Dimić E., J. Turkulov: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
3. Vrbaški Ž. : Razvoj tehnologije ulja, 1998.
4. J. Turkulov, B.O. Matijašević, E. Dimić: Prilog proučavanju pojave zamućenja kod suncokretovog ulja, Savetovanje tehnologa industrije ulja, Zbornik radova, Beograd, maj 1982.
5. Đaković Lj. : Koloidna hemija
6. Tehnička dokumentacija

PEDESET GODINA INDUSTRIJSKOG HIDROGENIRANJA JESTIVIH ULJA I MASTI

Lada Rajčić, Vujadin Đurković

Prvo industrijsko hidrogeniranje jestivih ulja započelo je u Vrbasu i Zrenjaninu 1958. godine, a u Zagrebu 1959. Izložena je prvobitna predodžba rješenja odabranih tehnoloških postupaka, kao i izvedena oprema. Prva korištena ulja bila su kukuruznih klica, suncokreta i soje. Opisana su prva iskustva u radu s navedenim uljima, s naglaskom na suncokretovu mast. Praćene su promjene na proizvodnim linijama u skladu s potrebama i razvojem ovog tipa opreme u svijetu - završavajući s pregledom danas raspoloživih kapaciteta. Pojava "ludih" masti istaknuta je kao i problem sve do otklanjanja - nakon utvrđivanja uzroka.

50 YEARS OF INDUSTRIAL HYDROGENATION OF EDIBLE OILS AND FATS

The first industrial hydrogenation of edible oils started in Vrbas and Zrenjanin, in 1958 and in Zagreb in 1959. Both the original idea of chosen technological process solutions and made equipment were presented. The first used oils were corn seed oil, sunflower oil and soya oil. The first experience in working with these oils, emphasizing sunflower fat was described. The modifications to the production lines were monitored in accordance with requirements and development of this type of equipment in the world, concluding with the review of today available capacities. The phenomenon of "crazy" fats was emphasized also as a problem all the way to the removal - after the determination of a cause.

POVIJEST

Prošlo je nešto više od sto godina od otkrića njemačkog kemičara W. Normanna kako se ulje može prevesti u mast vezivanjem vodika u prisutnosti katalizatora. Normann je 1901. godine uspio prevesti oleinsku kiselinu u stearinsku pokusima hidrogeniranja uz svježe reducirani nikl kao katalizator. Svoja iskustva izložio je 1903. svojim patentom "Metoda prevođenja nezasićenih masnih kiselina ili njihovih triglicerida u zasićene spojeve obradom vodikom u prisutnosti jednog dobro raspodijeljenog metala koji djeluje kao katalizator".

Ovim radom otvoreno je novo područje tehničkog i tehnološkog industrijskog razvoja očvršćivanja ulja i masti.

Početak tog razvoja bio je povezan s velikim materijalnim izdacima kao i mnogim pratećim poteškoćama. Jedna od njih je bila nestašica vodika, s obzirom da do tada nije bio poznat tehnički postupak njegovog dobivanja.

U godinama koje su slijedile zbog problema s ograničenim kapitalom pravo na Normann-ov patent je često mijenjao vlasnika. Međutim, i porred toga u Evropi nije opadao interes za razvojem ove oblasti, pa se tako npr. javlja već 1911. godine a.d. "G. Schicht" u Usti nad Labom (Češka), a 1913. godine "DE.NO.FA" u Frederikstatu (Norveška) sa svojim industrijskim postrojenjima (1, 2, 3).

UVOD

Pedeset godina nakon Normann-ovog otkrića, domaća industrija gradi prva tri kapaciteta za hidrogeniranje ulja.

Cilj je bio ovladati novom tehnologijom radi boljeg korištenja raspoloživih, a i novih vrsta sirovih ulja, te tržištu ponuditi veće količine masti za neposrednu potrošnju ili kao repro materijal.

Godine 1958. s radom započinju kapaciteti za očvršćivanje ulja u Fabrici ulja "Vital" u Vrbasu i u Kombinat "Servo Mihalj" u Zrenjaninu, svaki s autoklavom od 5 t punjenja. Godinu dana

kasnije, 1959. godine, s radom kreće pogon za hidrogeniranje ulja u Tvornici ulja, Zagreb, s autoklavom od 3 t radnog volumena. Prva dva pogona izgrađena su na osnovi domaćih tehnoloških i tehničkih projekata, izrade aparata i strojeva te izgradnje. Uvozna oprema bila je zastupljena s pripadajućim elektrolizerima kao i neophodnim specifičnim kompresorima i pumpama. Treći kapacitet u Zagrebu bio je rezultat rada domaćih i stranih stručnjaka kao i mješovite opreme – strane i domaće (Krupp, Bamag, Jedinstvo).

Nakon dvadesetak godina izgrađena su još dva pogona namijenjena hidrogeniranju ulja u uljarama u Velesu, kao i u Uroševcu.

PROCESI I OPERACIJE PRVIH KAPACITETA

Tri prva izgrađena pogona po sklopu procesa i operacija proizvodnih tehnoloških linija bili su konceptijski slično složeni.

Po vrsti ulazeća ulja bila su različita od proizvođača do proizvođača. Međutim, uvijek su to bila – SIROVA BILJNA ULJA.

Obrada je započinjala degumiranjem vrelom vodom, slijedilo je neutraliziranje otopinom lužine, a nastavljalo se dekoloriranjem i to domaćom dekolorantnom zemljom (Mozirje, Slovenija). Tako obrađeno ulje bilo je spremno za hidrogeniranje, a nazvano je – PREDRAFINIRANO ULJE.

Hidrogeniranje ulja recirkulirajućim vodikom pod povećanim tlakom i kod određene radne temperature se odvijalo u prisutnosti dobro raspodijeljenog katalizatora i vođeno do željenog stupnja zasićenja, a zatim je katalizator odvajan. Dobiveno je hidrogenirano ulje ali kao – SIROVA MAST.

Sirova mast je zatim rafinirana, što je uključivalo ponovno neutraliziranje, dekoloriranje te dezodoriziranje. Dobiven je konačni proizvod – JESTIVA BILJNA MAST.

U nastavku operacija koje su slijedile rješenja su različito odabrana. Tako Vrbas i Zrenjanin ambalažira ohlađenu mast u čelične bačve od 180 i 100 kg s okruglim brvljenim poklopcima.

Vrbas i Zagreb dio masti koristili su u već tada postojećim pogonima margarina. Dobiveni kisik kao nusproizvod elektrolizom vode u Zrenjaninu i Vrbasu punjen je u čelične boce i plasiran na tržište.

OPREMA PRVIH PROIZVODNIH LINIJA

Oprema je grupirana u tri skupine, prva za preradu sirovog ulja do – PREDRAFINIRANOG, druga za hidrogeniranje do – SIROVE MASTI i treća za ponovno rafiniranje, bijeljenje i dezodoriranje do – JESTIVE BILJNE MASTI. Ugrađena oprema bila je poznatog tipa već korištenog u postojećim rafinerijama ulja, jasno osim one namijenjene hidrogeniranju kao i opreme za dobivanje vodika. Domaća praksa je isključivo koristila kotlovski i diskontinuirani sustav obrade ulja po fazama – degumiranje, neutraliziranje i pranje u otvorenom aparatu – neutralizatoru, sušenje i dekoloriranje u zatvorenom – dekolorizatoru, razdvajanje faza čvrsto-tekuće komornim filter prešama, a željeni okus i miris ostvarivao se – šaršnim dezodorizatorom, destiliranje vodenom parom kod sniženog tlaka.

Oprema za hidrogeniranje bila je u za to odvojenom prostoru a činili su je šaršni autoklav, rekuperator topline, "crna" preša za odvajanje katalizatora kao i sustav za dovod i recirkuliranje vodika, te ostali potrebni prateći elementi opreme.

Dobava vodika bila je riješena ino opremom elektrolizom vode, skladištenjem vlažnog vodika, sustavom za sušenje plina komprimiranjem i dopremom plina reduciranog tlaka u autoklav.

SPOZNAJE

Kod hidrogeniranja ulja razvija se specifičan miris kao nuspojava procesa i poznat je kao MIRIS HIDROGENIRANJA. Taj miris je prepoznatljiv, i svojstven vrsti ulja koje se obrađuje. To je bilo prvo stečeno iskustvo o novom procesu.

Tada se hidrogenirano ulje suncokreta kao jestiva mast pakirala nakon hlađenja u metalne bačve od 180 kg s plastičnom vrećom, te okruglim brtvljenim poklopcem na vrhu. Zapakirana mast skladištena je kod sobne temperature. U roku 2-3 dana skladištenja poklopci bi iskočili, plastične vreće se raspucale a iz bačava iskipjele znatne količine masti u vidu raskošnih krupno kristalinih druza. Takva forma masti bila je znatno veće zapremine, a u bačvama se formirao središnji stup otopljene masti. Ovo iskustvo te 1959. godine bilo je dovoljno da se suncokretovo ulje isključi kao sirovina u proizvodnji biljnih masti u raspoloživim uvjetima pakiranja.

Masti sojinog ulja, kao i kukuruznog ulja, postepeno tada ulaze u društvenu prehranu i

industriju keksa i vafla, uz permanentno poboljšavanje okusa i mirisa zahtjevima korisnika.

Od sredine šezdesetih godina sojino ulje je jedino korištena sirovina za hidrogeniranje sve do početka osamdesetih, kad započinje značajna diversifikacija korištenih vrsta ulja i njihovih derivata.

Osim sojinog ulja koje i dalje ostaje najčešće korišteno ulje kod očvršćavanja, koristi se sve više ulje repice, zatim ulje palminih koštica, kokosovo ulje, palmino ulje, neke frakcije palminog ulja, goveđi loj, svinjska mast i filter-pogača suncokretovog vinterizovanog ulja do kraja osamdesetih.

LUDE MASTI

Vrijednosti točke topljenja, indeksa refrakcije i jednog broja kod masti u odnosima jednog prema drugom zadovoljavaju uvjete jednadžbe prvog reda. Te jednadžbe izražene pravcem služe za ocjenu ispravnosti procesa hidrogeniranja. Svako uočeno odstupanje od tih vrijednosti upozorava na potrebu utvrđivanja uzroka.

Sredinom sedamdesetih godina javljaju se kod hidrogeniranja sojinog ulja (pripremljenog u vlastitoj rafineriji), prve poteškoće zaustavljanjem procesa, trovanjem katalizatora, otežanim filtriranjem kao i raskorakom od uobičajenih vrijednosti odnosa indeksa refrakcije i jednog broja.

Ove povremene pojave prerastaju u problem sredinom osamdesetih godina. Dolazi do zastoja procesa hidrogeniranja čak i kod prethodne obrade ulja "starim" katalizatorom, kao i kod dopunski dodanog svježeg katalizatora.

Filtriranje takve suspenzije ulja i katalizatora otežano je do začepljenja, a isto tako i nakon dekoliranja.

Takav proizvod je imao visoko talište uz visoku vrijednost jednog broja, s neznatno nižim indeksom refrakcije od vrijednosti ulazećeg ulja. Primjer za takav slučaj "lude masti" soje je: $T^{\circ}\text{C} = 45\text{--}50$, jedni broj = 90–95, $n_D^{50\text{C}} = 1,4600\text{--}42$.

Ukupni sadržaj trans izomera bio je i veći od 45%.

Bilo je poznato i uobičajeno (4) da u rafineriji pripremljenom sojinom ulju za hidrogeniranje bude otopljena i filter-pogača vinteriziranog suncokretovog ulja. Bila je to benigna komponenta čvrstih triglicerida, lipida i voskova – dugi niz godina!

Postupnim ulaskom u preradu suncokretovog ulja iz novih vrsta sjemena visokog sadržaja ulja, ali i pratećih povećanih količina koloidnih supstrata, ta bezopasnost filter-pogače prestaje.

Rezidue koloidnih supstrata dospjele su okludirane u filter-pogaču i s njom u ulje namjenjeno očvršćivanju – gdje uzrokuju kolaps procesa hidrogeniranja.

Otklanjanjem uzroka problem je nestao pa se danas moguća pojava "ludih masti" treba smatrati pitanjem radne discipline.

NEKE BITNE PROMJENE

Hidrogeniranje ulja započelo je recirkuliranjem vodika kroz reakcionu masu u autoklavu – kod sva tri kapaciteta. Taj sistem je do 1960. zamijenjen drugim tzv. principom "mrtvog kraja" – kod kojeg se vodik uvodi u autoklav kod radnog tlaka u količini koja se "veže". Razlog zamjene bio je usporavanje brzine reakcije do zaustavljanja, radi akumuliranja vlage i nusprodukata hidrogeniranja u autoklavu. Neutraliziranje SIROVE MASTI ocjenjeno je nepotrebnim, čak štetnim (gubici), pa je isključeno trajno (1963).

Izgradnjom novih suvremenih kapaciteta rafinerija ulja (centrifugalni separatori, kontinuirani dezodorizatori) započelo je direktno opskrbljivanje rafiniranim i bijeljenim uljem (RB ulje) kao PREDRAFINIRANIM ULJEM pogona za hidrogeniranje. Na taj način je dio opreme za pripremu PRERAFINIRANOG ULJA isključen iz upotrebe trajno (1966).

Broj i veličina autoklava kao osnovnog aparata, mjerilo je veličine raspoloživih proizvodnih kapaciteta. Razvoj i interes tržišta jestivih biljnih masti uticao je na povećanje proizvodnje. Pregled broja autoklava informira o tome. Uz tri postojeća prva – ugrađeni su novi kako slijedi:

1972. – Vrbas	2 kom	á	5 t/šarži
1976. – Zagreb	1 kom	á	15 t/šarži
1982. – Vrbas	2 kom	á	10 t/šarži
1987. – Vrbas	2 kom	á	10 t/šarži
1990. – Zrenjanin	2 kom	á	14 t/šarži

Ovu ugradnju prati oprema odgovarajućih tipova dekolizatora sa zatvorenim automatskim kontinuiranim filterima tipa pločasti (Niagara) ili tanjurasti (Funda).

Porast broja kontinuiranih dezodorizatora prate postepeno (1972.) obnovu kapaciteta pogona sve do kraja osamdesetih, kada se zbog izražene potrebe prerade različitih vrsta ulja postepeno uvode i semi kontinuirani (1991).

ZAKLJUČCI

Ovaj segment industrije ulja koristi sve više različite vrste ulja u preradi i proizvodnji, uz sve složenije zahtjeve tržišta gotovih proizvoda, te se

stoga nameće potreba trajnih odabira i pridržavanja sve viših standarda

- procesa rada
- kakvoće ulazećih ulja u preradu
- kakvoće proizvoda

LITERATURA

1. Hefele J., Chemiker-Zeitung, Nr. 27, 769 – 804, 1952.
2. Normann W., Brit. Pat. 1515 103

3. Sabatier P., Catalysis in Organic Chemistry, translated by E.E. Reid, Van Nostrand, New York, 1922.
4. Rac M., Ulja i masti, str. 342, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd, 1964.

Ovaj rad je u prethodnom broju časopisa Uljarstvo, broj 1-2 (2008) štampan sa nekim greškama i jedan deo je izostavljen. Zbog toga ga ponovo prikazujemo u celini u ovom broju. Izvinjavamo se autorima rada.