

Kontrola kvalitete djevičanskog maslinovog ulja u Zadarskoj županiji

Gauta, Tonka

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:605720>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Tonka Gauta

7084

**Kontrola kvalitete djevičanskog maslinovog
ulja na području Zadarske županije**

ZAVRŠNI RAD

Procesi prerade maslina i kontrola maslinovog ulja

Mentor: Prof.dr.sc. Dubravka Škevin

Zagreb, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Kontrola kvalitete djevičanskog maslinovog ulja u Zadarskoj županiji

Tonka Gauta, 0058206765

Sažetak: Kako bi se utvrdilo koliko su maslinari na području Zadarske županije educirani o značaju pravilne prerade maslina, analizirano je 9 uzoraka djevičanskog maslinovog ulja prema osnovnim parametrima kvalitete. Svi uzorci prikupljeni su s područja Zadarske županije i svi sa godinom proizvodnje 2017./2018. Prema osnovnim parametrima kvalitete pokazalo se da je 6 od 9 uzoraka imalo minimalan stupanj hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja te poželjne senzorske karakteristike. Kod 2 uzorka zabilježene su senzorske mane koje ih svrstavaju u kategoriju djevičanskog maslinovog ulja, a kod jednog u kategoriju lampante.

Ključne riječi: Djevičansko maslinovo ulje, kontrola kvalitete, Zadarska županija

Rad sadrži: 25 stranica, 6 slika, 4 tablice, 20 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof.dr.sc. Dubravka Škevin

Pomoć pri izradi: doc.dr.sc. Klara Kraljić

Datum obrane: Lipanj, 2018.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Oil and Fat Technology

Scientific area: Biotechnical Science

Scientific field: Food Technology

Quality control of virgin olive oils in Zadar region

Tonka Gauta, 0058206765

Abstract: To determine whether the olive producers in Zadar region accepted the new ways of processing and preservation of virgin olive oil 9 samples were analyzed. All samples were from Zadar region and with the year of production 2017./2018. Analysis of main quality parameters showed that 6 out of 9 samples had no significant oxidative or hydrolytic degradation and had advisable sensory characteristics. 2 samples had sensory flaws that put them in category of virgin oil, and one sample had sensory defect that puts it in lampante category.

Keywords: quality control, virgin olive oil, Zadar region

Thesis contains: 25 pages, 6 figures, 4 tables, 20 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof.dr.sc. Dubravka Škevin

Technical support and assistance: doc.dr.sc. Klara Kraljević

Defence date: June, 2018.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJA	2
2.1. Maslinarstvo u RH	2
2.2. Maslinarstvo Zadarske županije	2
2.3 Sorte i sortne razlike Sjeverne Dalmacije	3
2.3.1. Sorte maslina	3
2.3.2. Sorte maslina Sjeverne Dalmacije	4
2.4. Građa i sastav ploda masline	6
2.5 Proizvodnja maslinovog ulja	7
2.5.1. Maslinovo ulje	7
2.5.2. Branje i prerada maslina	8
2.5.3. Dorada i čuvanje ulja	11
2.6. Kvaliteta i autentičnost djevičanskog maslinovog ulja	11
2.6.1 Kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja	11
2.6.2. Autentičnost djevičanskog maslinovog ulja	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1 Materijali	14
3.2 Metode rada	14
3.2.1. Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina	14
3.2.2. Određivanje peroksidnog broja	15
3.2.3. Spektrometrijska analiza u ultraljubičastom području	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	18
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA	24

1. UVOD

Maslina (*Olea europaea* L.) na područje Mediterana dolazi u 4. tisućljeću prije Krista. Maslina se od davnina obrađuje na našim prostorima i s pravom se smatra važnim dijelom dalmatinske tradicije. To „tekuće zlato“ u prošlosti se osim u prehrani koristilo i u vjerskim obredima, masažama, kao gorivo za lampe (Žanetić i Gugić, 2005).

Maslina je uvijek bila jedna od najvažnijih uzgajanih biljnih kultura koja je kroz stoljeća omogućavala život na Jadranskoj obali i otocima. Maslinarstvo je kroz godine doživljavalo svoje procvate, ali i padove. Kraj 18. stoljeća donosi najveći procvat dok se nakon drugog svjetskog rata maslinarski fond drastično smanjio (Gugić i sur., 2010). Maslinici su postali zapušteni, masline su propadale i proizvodnja stagnirala. Uspoređujući hrvatsko maslinarstvo s ostalim zemljama Sredozemlja ono je uvijek nazadovalo (Šimunović, 2005). Od osamostaljenja Hrvatske vidljivi su značajni napreci u obnovi i podizanju novih maslinika i prepoznavanju masline kao gospodarskog potencijala (Gugić i sur., 2010). Napori u osvješćivanju potrošača doveli su do stvaranja tržišta djevičanskog maslinovog ulja i naveli mnoge pojedince da se okrenu obnovi starih i podizanju novih maslinika (Šimunović, 2005).

U današnje doba djevičansko maslinovo ulje na tržištu se ističe i izdiže iznad ostalih ulja i namirnica. Kako bi opravdalo svoju popularnost na tržištu i visoke cijene potrebno je paziti da ono zadovoljava propisana uvjete kvalitete.

Za postizanje zadovoljavajuće kakvoće djevičanskog maslinovog ulja bitno je pratiti promjene koje nastaju na plodu od njegovog dozrijevanja preko njihove berbe i prerade u djevičansko maslinovo ulje do promjena koje se javljaju tijekom čuvanja djevičanskog maslinovog ulja. Sve te promjene utjecat će na stvaranje poželjnih i nepoželjnih okusnih i mirisnih karakteristika djevičanskog maslinovog ulja (Koprivnjak, 2008).

Samo područje Zadarske županije ima više tisućljetnu tradiciju uzgoja maslina i proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja. Posljednjih godina veliki naglasak je stavljen na edukaciju i podizanje svijesti maslinara o značaju pravilne prerade maslina. Stoga je cilj ovog završnog rada utvrditi da li su proizvođači djevičanskog maslinovog ulja usvojili nove spoznaje u tehnikama proizvodnje kroz određivanje kvalitete uzoraka maslinovog ulja na području Zadarske županije.

2. TEORIJA

2.1. Maslinarstvo u RH

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u 2016. godini površina pod maslinicima u Republici Hrvatskoj iznosila je 18.184 ha. Prema tim istim podacima proizvedeno je 31.183 tona maslina te je preradom tih istih plodova dobiveno oko 35 000 hl maslinovog ulja. Trenutno u Republici Hrvatskoj djeluje oko 160 uljara koje su prostorno dobro raspoređene te su prosječnog preradbenog kapaciteta od oko 1.300 kg/h (Ministarstvo poljoprivrede, 2016).

Tablica1. Proizvodnja maslina u RH (t) (Državni zavod za statistiku, 2016)

	2000.	2001.	2002.	2003.	2004.	2005.	2006.	2007.	2008.	2009.	2010.	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.	2016.
21. Masline, ukupno	16.215	19.413	32.955	9.482	20.613	36.602	27.530	34.527	35.955	32.592	38.001	31.423	50.945	34.269	8.840	28.267	31.183

U tablici 1 vidljive su fluktuacije u količini proizvedenih maslina posljednjih 16 godina. Unatoč tome, posljednjih desetak godina hrvatsko maslinarstvo doživljava procvat te dolazi do podizanja novih maslinika, obnove starih i uvođenja novih tehnologija proizvodnje. Veliku ulogu u tome imaju državni poticaji, ali i povećanje svijesti o korisnosti maslinovog ulja kod potrošača koji prepoznaju njegovu zdravstvenu vrijednost (Šimunović, 2005).

2.2. Maslinarstvo Zadarske županije

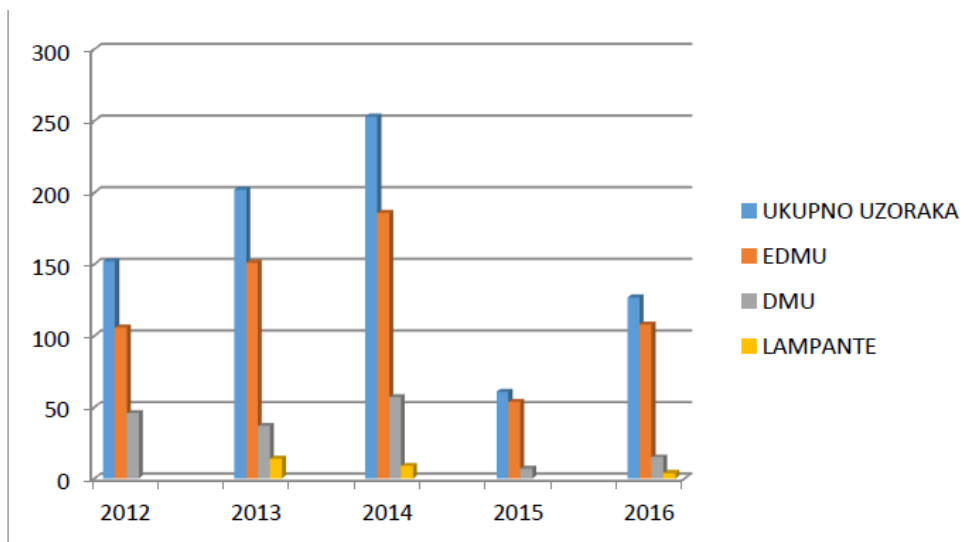
Gospodarstvo Zadarske županije bazira se na djelatnostima u turizmu, poljoprivredi, ribarstvu i marikulturi, industriji i obrtništvu. Poljoprivredna proizvodnja ima dugu tradiciju na ovom području te je tako 2015. godine u županiji bilo upisano ukupno 7.548 poljoprivrednih gospodarstava. Njihove glavne grane proizvodnje baziraju se na voćarstvu, vinogradarstvu i povrćarstvu (Razvojna agencija, 2012).

Kada govorimo o maslinarstvu na području Zadarske županije ono se po broju poljoprivrednih gospodarstava koja se bave maslinarstvom u Republici Hrvatskoj nalazi na drugom mjestu, a prema površini maslinika na petom. Samo područje uzgoja maslina može se podijeliti na tri zone. I to na otočnu (svi otoci i pojas od Sukošana do Pakoštana), obalnu (priobalno područje širine oko 10 km) i kopnenu (sva ostala područja). Najveći broj maslina nalazi se na otocima (Ugljan, Veli i Mali Iž i Dugi otok) (Razvojna agencija, 2012).

Procjenjuje se da je Zadarskoj županiji zasađeno oko 832.000 stabala maslina. Od toga broja preko 50% udjela u vrstama maslina zauzima sorta Oblice te ju zatim slijede Lastovka i Levantinka. Uočen je i porast broja novih uljara te ih tako prema posljednjim podacima

Ministarstva poljoprivrede ribarstva i ruralnog razvoja na području županije ima 21 (Razvojna agencija, 2012).

U Zadarskoj županiji u sklopu Zavoda za javno zdravstvo osnovan je Panel za senzorsku analizu djevičanskog maslinovog ulja. Od 2012. godine panel se nalazi na listi profesionalnih panela Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske. Osim njihove primarne uloge u analiziranju i ocjenjivanju djevičanskih maslinovih ulja na području županije, valja istaknuti i njihov veliki obol u educiranju maslinara kroz mnogobrojne manifestacije, predavanja i suradnje. Možda najbitnija od njih je i suradnja s Udrugom prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Zadarske županije. Udruga već 20 godina organizira „Dane maslina“ u kojima kemijsku i organoleptičku analizu uzoraka provodi panel. Rezultat njihove dugogodišnje uspješne suradnje najbolje pokazuje trend porasta postotka ekstra djevičanskih maslinovih ulja koji pristižu na analizu (Peraić i sur., 2016).



Slika1. Uzorci maslinovog ulja pristigli na natjecanja (2012.-2016.) po kategorijama (Peraić i sur., 2016)

2.3 Sorte i sortne razlike Sjeverne Dalmacije

2.3.1. Sorte maslina

Iako broj uzgajanih vrsta maslina u svijetu prelazi brojku od tisuću, kada govorimo o uzgoju maslina za potrebe proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja značajno je njih nekoliko desetaka (Koprivnjak, 2006).

Određene sorte maslina razlikuju se po vremenu zriobe, veličini ploda, odnosu mesa i koštice, količini ulja koju posjeduju itd (Škarica i sur., 1996).

Već samo različito vrijeme zriobe određene sorte uvelike može utjecati na konačnu kvalitetu gotovog proizvoda. Tako Oblici kao ranoj sorti treba oko 160 dana od cvatnje do zriobe dok primjerice Lastovki kao srednje ranoj sorti to isto vrijeme iznosi od 180 do 190 dana. Tako u trenutku berbe plodovi različitih sorti nisu jednako zreli te time utječu na razlike u sastavu ulja (Vranešić-Bender i sur., 2017).

Sortne razlike osim u plodu dolaze do izražaja i u gotovom ulju. Primijećene su razlike u okusno-mirisnim svojstvima pojedinih ulja te njihova različita otpornost prema oksidaciji. Do tih razlika između pojedinih sorti dolazi zbog razlike u međusobnim genetskim kodovima. Genetska informacija najviše dolazi do izražaja pri stvaranju hlapljivih komponenti i koncentraciji fenolnih tvari. Stoga se može pretpostaviti da sortna ulja posjeduju određenu karakterističnu mirisnu komponentu koja ih razlikuje od ostalih. Osim mirisnih specifičnosti određene sorte razlikuju se po stupnju gorčine i pikantnosti koje posjeduju ulja proizvedena od njih. Za to je također odgovoran genetski kod koji kod različitih sorti drugačije regulira sintezu fenolnih tvari (Koprivnjak, 2006).

2.3.2. Sorte maslina Sjeverne Dalmacije

U Španjolskom gradu Cordobi nalazi se središte svjetskog geofonda maslina u kojem je registrirana 31 autohtona hrvatska sorta maslina. Najpoznatija i najzastupljenija sorta je Oblica na koju opada 75% domaće proizvodnje (Jermeić, 2016).

Za područje Sjeverne Dalmacije najzastupljenije sorte u uzgoju su Oblica, Korbunčela, Drobница, Oštrica, Puljka, Levatinka, Mastrinka. Interesantna je Oštrica koja se kao autohtona sorta može pronaći samo u starim maslinicima zadarskog poluotoka. Česte su i uvezene sorte, uglavnom iz Italije. Tu prednjače Leccino, Pendolino, Frantoio, Picholina. (Miljković i sur., 2011).

Oblicu kao najrašireniju sortu u Hrvatskoj krase okruglasta krošnja s relativno krupnim plodom (oko 5 g). Ova sorta otporna je na vjetar, sušu i niske temperature. Iako plod u sebi sadrži velike količine ulja zbog svoje se veličine često konzervira. Ulje dobiveno iz Oblice karakterizira miris i okus po zelenom plodu. Blage je gorčine i pikantnosti, ali je zato izražena njegova slatkoća (Istra Gourmet, 2013).

Drobница je još jedna od autohtonih hrvatskih sorti koja je zastupljena u većini maslinika. Plod joj je jajoliko-okruglog oblika i za razliku od Oblice manje je mase (2,2 g). Sorta je otporna na sušu, vjetar i niske temperature te ima dobru i redovitu rodost. Ulje dobiveno iz ove sorte odlikuje izražena pikantnost i blag intenzitet gorčine (Istra Gourmet, 2013).

Levatinka je treća autohtona sorta koja se najčešće može naći u maslinicima na području Dalmacije i na otocima. Kao veoma rodna sorta daje vrlo sitne plodove, ali plodove koje karakterizira visoki udio ulja. Dobar je oprašivač Oblice te se zbog toga često može naći u maslinicima zajedno s tom autohtonom sortom. Ulje dobiveno iz ove sorte karakterizira izražena gorčina (Vranešić-Bender i sur., 2017).

Leccino spada u najraširenije svjetske sorte. Uvezena je iz Italije. Karakterizira je odlična mogućnost adaptacije na razne agro-ekološke uvjete, dobra i konstantna rodnost te duguljasti plod srednje težine (2-2,5 g). Kvaliteta ulja proizvedenog iz ove sorte ovisit će uvelike o vremenu berbe. Ukoliko se berba provede u vrijeme kad plodovi tek počnu tamniti, dobiveno ulje imat će izraženi voćni miris po plodu masline. Berba nakon završenog tamnjenja ploda dati će blaga ulja u kojima neće toliko doći do izražaja aroma (Istra Gourmet, 2013).

Pendolino je još jedna sorta koja je u hrvatske maslinike uvezena iz Italije. Daje izdužene plodove srednje težine. Za razliku od prethodno nabrojanih sorti nema toliko dobru otpornost na niske temperature. Rodnost joj je visoka i konstantna i ulje koje daje je izvrsne kakvoće. U maslinicima se najčešće koristi kao oprašivač drugih sorti (Istra Gourmet, 2013).

Sorta Picholine uvezena je iz francuske pokrajine Provansa. Sorta je otporna na sušu i posjeduje dobru i redovitu plodnost. Plodovi se koriste i za konzerviranje jer se meso lako odvaja od koštice. Plod srednje veličine (2-5 g) daje ulje vrhunske kvalitete, harmonična, izražene gorčine i pikantnosti i mirisa po zelenom plodu (Istra Gourmet, 2013).

Tip sorte/sorta	Broj stabala	Površina (ha)
Sorte za proizvodnju ulja	589 881	2 708,04
OBLIČA	475 079	2 188,96
LECCINO	56 374	215,54
DROBNICA	17 994	121,28
BELIČA	7067	48,72
PENDOLINO	8474	31,93
LEVANTINKA	6639	27,89
ISTARSKA BELIČA	5277	20,17
FRANTOIO	3774	14,62
LASTOVKA	3326	12,85
CORATINA	2401	8,81
KARBUNČELA	885	6,52
BUGA = BUŽA	1169	4,54
MORAŽOLA	731	4,05
ČRNICA (KARBONERA)	337	3,12

Slika 2. Sorte maslina prema broju stabala i površini u Zadarskoj županiji (Vranešić-Bender i sur., 2017)

2.4. Građa i sastav ploda masline

Plod masline spada u koštica voće i kao takav može se anatomski podijeliti na 4 dijela: sjemenka, koštica, pulpa i kožica. Veličina, oblik ploda, količina ulja, odnos koštice i mesa ovise prvenstveno o sorti masline, ali i uvjetima uzgoja.

Kožica odnosno epikarp čini vanjsku zaštitnu ovojnici ploda. Na epikarp otpada 1,5 do 3,0 % ukupne težine ploda. Zrenjem ploda mijenja svoju boju iz zelene, preko zeleno-žućkaste do crne (Škarica i sur., 1996). Kožica u sebi sadrži tvari boje poput klorofila, karotena, antocijana i ksantofila. Tijekom dozrijevanja ploda dolazi do smanjenja koncentracije klorofila i do povećanja koncentracije antocijana. To dovodi do promjene boje kožice iz zelene u crvenkasto ljubičastu (Koprivnjak, 2006).

Glavnina težine ploda otpada na pulpu ploda (75-85%). Većinom sadrži vodu, ali tu se nalazi i najveća količina ulja (15-30%) (Škarica i sur., 1996). Ulje se nakuplja u vakuolama koje su membranama odvojene od ostalog sadržaja citoplazme. Vakuole s uljem u stanju fiziološke zrelosti ploda ispunjavaju i do 80 % volumena stanice (Koprivnjak, 2006).

Koštica predstavlja drvenastu ljusku u kojoj se nalazi sjemenka. Na sjemenku otpada najmanji udio u težini ploda (2-4%). Sjemenka uz meso ploda također sadrži određene količine ulja (1,0-1,5%). Za ulje sjemenke karakterističan je veći udio tokoferola, ukupnih sterola, specifičnih fenolnih tvari i linolne kiseline (Koprivnjak, 2006).

U stanju fiziološke zrelosti ploda postotak ulja u sjemenki i mesu približno je isti. U praksi ulje sjemenke nije značajno jer predstavlja 1-1,5 % ukupne količine ulja te ga je i vrlo teško mehaničkim postupcima izlučiti (Koprivnjak, 2006).

<u>Koncentracija ulja u dijelovima ploda</u>	<u>(%)</u>
pokožica+pulpa	30
sjemenka	35-40

<u>Udio ulja u dijelovima ploda u odnosu na plod</u>	<u>(%)</u>
pokožica+pulpa	20-21
sjemenka	1-1,5

Slika 2. Razlika u koncentraciji i udjelu ulja u dijelovima ploda masline (Gugić i Ordulj, 2006)

Ovisno o sorti masline i podneblju ulje će se u stanicama mesa ploda početi pojavljivati već početkom srpnja i kolovoza i taj će proces trajati do obojenja plodova. Količina nakupljenog ulja u plodu u tom razdoblju može iznositi i do 40 mg tjedno po plodu (Škarica i sur., 1996).

2.5 Proizvodnja maslinovog ulja

2.5.1. Maslinovo ulje

Djevičansko maslinovo ulje pripada skupini lipida. Ta skupina obuhvaća mnogobrojne kemijske spojeve za koje je karakteristično da se ne otapaju u vodi, ali su topivi u organskim otapalima. Djevičansko maslinovo ulje pripada skupini jednostavnih lipida jer se najvećim dijelom sastoji od triglicerida - estera masnih kiselina i trovalentnog alkohola glicerola (Škarica i sur., 2006).

Djevičansko maslinovo ulje često se predstavlja kao gotovo idealna masnoća. Jednostruko nezasićena oleinska kiselina predstavlja oko 80% ukupnog sastava te ju slijede višestruko nezasićene linolna i linolenska kiselina te zasićene kiseline - palmitinska i stearinska. Te nezasićene masne kiseline u sastavu djevičanskog maslinovog ulja značajne su zbog njihovog utjecaja u smanjenju LDL ili tzv „lošeg“ kolesterola dok oleinska kiselina povećava koncentraciju HDL lipoproteina. Često se djevičanska maslinova ulja spominju i u kontekstu namirnica s antioksidativnim djelovanjem. To im omogućuje visok sadržaj polifenola, alfa-tokoferola i beta-karotena.

Dokazana su i pozitivna djelovanja djevičanskog maslinovog ulja na prevenciju i ublažavanje simptoma žgaravice i gastritisa. Dok svakodnevna upotreba djevičanskog maslinovog ulja pomaže u prevenciji kardiovaskularnih bolesti i različitih vrsta raka (dojka, prostata, debelo crijevo) (Dabović-Rac i sur., 2005).

Uredba Komisije (EEZ) br. 2568/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize dijeli maslinovo ulje u 8 kategorija:

1. Ekstra djevičansko maslinovo ulje je ulje dobiveno izravno iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima i sadrži maksimalno 0,8 g slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 g ulja
2. Djevičansko maslinovo ulje dobiveno izravno iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima koje sadrži najviše 2 g slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 g ulja
3. Maslinovo ulje lampante je djevičansko maslinovo ulje neprihvatljivih senzorskih svojstava koje sadrži više od 2 g slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 g ulja.
4. Rafinirano maslinovo ulje
5. Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih maslinovih ulja i djevičanskih maslinovih ulja
6. Sirovo ulje komine maslina
7. Rafinirano ulje komine maslina
8. Ulje komine maslina

Međunarodna ISO-8088 norma djevičansko maslinovo ulje definirana kao "proizvodi dobiveni izravno iz ploda stabla masline (*Olea europea* L.) koji se podvrgavaju isključivo mehaničkim ili drugim fizikalnim postupcima u uvjetima koji ne dovode do promjena sastojaka ulja te bez dodatka pomoćnih sredstava kemijskog ili biokemijskog djelovanja podvrgnuto osim pranja, centrifugiranja, dekantacije i/ili filtracije."

2.5.2. Branje i prerada maslina

Proces proizvodnje djevičanskog maslinovog ulja započinje berbom maslina. Vrlo je važno pravilno odrediti vrijeme početka berbe. Pokusni centar za maslinarstvo u Španjolskoj u svom istraživanju otkrio je da je optimalan trenutak berbe masline povezan s pigmentacijom ploda. Zriobom maslina dolazi do niza kemijskih reakcija i pretvorbi u samom plodu. Povećava se koncentracija antocijana, a smanjuje koncentracija klorofila, sterola i karotena. Smanjenjem koncentracije polifenola dolazi do promjene u aromi i okusu maslinovog ulja. Zbog tih promjena preporučuje se da se s berbom maslina započne kad je trećina ploda crne, a dvije trećine zelene boje. Takva ulja sadržavat će homogenija organoleptička svojstva (Škarica i sur., 1996).

U maslinicima u Hrvatskoj zbog specifične konfiguracije terena prevladava ručni način berbe maslina. Takva berba omogućuje dobivanje zdravog ploda uz minimalno otpadanje lišća. Nedostatak ovakvog načina berbe je potreba za većim brojem berača što povećava samu cijenu procesa. Nakon berbe plod masline se otprema u uljaru na daljnju preradu. Transport plodova najčešće se odvija u plastičnim sanducima (kašetama) s rupičastim stjenkama koje omogućuju cirkulaciju zraka. Ukoliko nije moguće ubrane plodove odmah preraditi potrebno ih je adekvatno uskladištiti. Pravilan postupak skladištenja provodi se prostiranjem plodova na pod u sloju ne višem od 15 cm. Ili ukoliko u skladištu nema dovoljno mjesta masline se mogu čuvati i u ljesama koje se onda slažu jedna na drugu. Tako pravilno skladištene masline mogu se čuvati u vremenu od nekoliko dana do maksimalno tjedan dana nakon čega odlaze na preradu (Škarica i sur., 1996).

Berbom maslina osim samog ploda u pogon za preradu dopijaju i nečistoće poput lišća, grančica, zemlje i kamenja. Osim što negativno utječu na kakvoću ulja i efikasnost esterifikacije mogu i oštetiti strojeve za preradu. Nečistoće se uklanjaju prosipanjem maslina kroz rešetke, strujom zraka ili namakanjem plodova u vodi te zatim njihovim ispiranjem vodom.

Sljedećom fazom prerade postiže oslobađanje kapljica ulja iz vakuole stanice. To se postiže drobljenjem i usitnjavanjem ploda. Tim procesima dolazi do razaranja staničnih struktura unutar ploda, oslobađaju se i međusobno dolaze u kontakt tvari koje su do tog trenutka bile odvojene membranama i ovojnicama. Započínju kemijske i biokemijske reakcije između ulja, klorofila, tokoferola, enzima i ostalih sastojaka ploda masline. Bitno je obratiti pažnju na to da se tijekom mljevenja kapljice ulja ne rasprše u sitnije kapljice koje dovode do pojave emulzija. Takve kapljice ulja kasnije je teže ujediniti do veličine prikladne za izdvajanje iz samljevene mase.

Razlikujemo dvije vrste mlinova koje provode usitnjavanje ploda. Tradicionalnim načinom prerade za drobljenje i mljevenje ploda koriste se kameni mlinovi dok se u novije vrijeme sve više koriste mlinovi s rotirajućim metalnim dijelovima. Kameni mlinovi sastoje se od granitnog valjka s nazubljenom površinom i metalnih strugača i lopatica koje skidaju masu sa valjka i usmjeravaju je ispod njega. Kameni mlinovi najčešće sadrže 2 do 3 valjka koji se okreću brzinom 12-15 o/min. Mlinovi s rotirajućim metalnim dijelovima dijele se na mlinove čekićare, mlinove s diskovima i mlinove s konusima.

Postoje prednosti i mane korištenja oba načina usitnjavanja ploda. Sa stajališta stvaranja emulzija prednost imaju kameni mlinovi nakon čijeg se korištenja može prijeći na daljnji

postupak ekstrakcije. Dok se kod metalnih mlinova stvaraju emulzije koje je potrebno "razbiti" uvođenjem dodatnog postupka miješenja. Kada uspoređujemo ova dva načina s obzirom na konačni sastav i kakvoću ulja ona se razlikuju i u pogledu masenog udjela ukupnih fenola, hlapljivih kiselina i (E)-2-heksanala. Korištenjem kamenih mlinova manja je dodirna površina uljne faze i kožice ploda. Kožica biva manje usitnjena te je manja količina klorofila koja može prijeći u ulje. To ima za posljedicu da su ulja proizašla iz metalnih mlinova intenzivnije zelene boje. Korištenjem metalnih mlinova dobivaju se ulja za izraženijom gorčinom i pikantnošću. Za to su odgovorni fenoli koji tijekom mljevenja metalnim mlinovima imaju veći stupanj usitnjavanja te se oslobađaju iz vakuola i dolaze u kontakt kapljicama ulja.

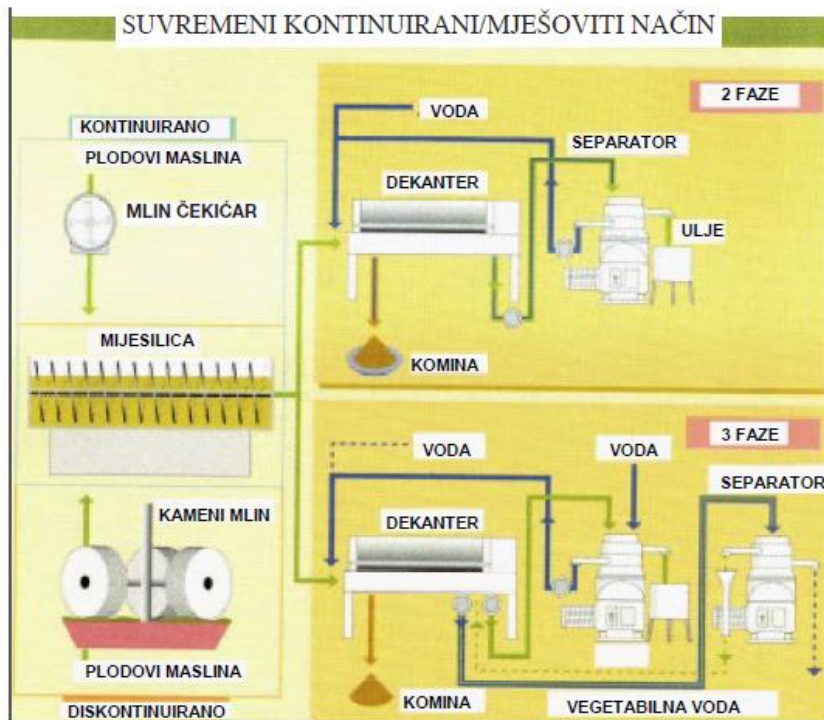
Ukoliko se za mljevenje ploda odabere metalni mlin sljedeći korak obrade je miješenje. Zadatak miješenja je razbijanje nastalih emulzija i ujedinjavanje kapljica ulja kako bi ih u sljedećem postupku ekstrakcije bilo lakše izdvojiti. Ovo je jedan od bitnijih koraka u proizvodnji jer nam je u interesu pigmente, triacilglicerole, masne kiseline, fenole i enzime prevesti u uljnu fazu. Miješenje se odvija pri brzini od 20-40 o/min u koritima od inoksa s plaštem kroz koji struji topla voda na temperaturi 5-6 °C većoj od temperature tijesta.

Ulje je iz maslinovog tijesta moguće izdvojiti primjenom pritiska (prešanje), korištenjem razlike u gustoću ulja, vode i krutih čestica (centrifugiranje) te razlikom u površinskoj napetosti tih tri komponenti (procjeđivanje).

Kod korištenja preša najčešće govorimo o hidrauličkim prešama. Tijesto se nanosi na filtrirajuće slojnice u sloju debljine do 3 cm te se slojnice slažu jedna na drugu. Postepeno se povećava pritisak preko klipa preše. U prvoj fazi nema pritiska na tijesto i uljni mošt spontano izlazi. Zatim se tlak postepeno povećava sve do maksimalnih vrijednosti od 450 bara i ostaje konstantan na toj vrijednosti kroz period od 30 min. Iskorištenje ovog postupka iznosi 85-90 %.

Kod centrifugalne ekstrakcije razlikujemo tri tipa uređaja. Klasične centrifuge s 3 izlaza, integralne centrifuge s 2 izlaza i opsijske centrifuge s 2 ili 3 izlaza.

Klasične centrifuge s 3 izlaza zahtijevaju dodatak tople vode sustavu u vrijednosti od 50 do 100 % u odnosu na masu maslina. Dodatkom vode smanjuje se viskoznost maslinovog tijesta te se ovakvom centrifugom posebno mogu izdvojiti ulje, voda i komina. Kako bi se smanjila količina otpadne vode konstruirane su integralne centrifuge s 2 izlaza. Kod njih se maslinovo tijesto razdvaja na dvije komponente: uljni mošt i kominu. Dobivena komina je vlažna i polutekuća te ju je problem zbrinuti. To je dovelo do konstrukcije opsijske centrifuge s 2 ili 3 izlaza. Centrifugiranje se odvija bez dodatka vode ili u znatno smanjenim količinama. Ova vrsta centrifuge omogućuje uspješno odvajanje ulja od biljne vode i komine.



Slika 3. Centrifugalna ekstrakcija i separacija ulja od vegetabilne vode i komine (Gugić i Ordulj, 2006)

Ekstrakcija ulja procjeđivanjem temelji se na razlici u površinskoj napetosti i adheziji između vode i ulja. Sustav se sastoji od korita u kojem se nalazi maslinovo tijesto i od niza pločica od nehrđajućeg čelika koje se uranjaju u tijesto. Postupak se bazira na svojstvu ulja da trajnije prijanja za površinu pločica od vode. Postupak ima iskoristivost do 60 %, a ostatak ulja iz tijesta izdvaja se primjenom centrifuge.

Korištenjem bilo kojeg od ova tri postupka izdvajanja ulja dobiva se gotov proizvod koji se bitno ne razlikuje s obzirom na temeljne pokazatelje kakvoće. Međutim, bitna razlika vidljiva je udjelu fenolnih tvari u gotovom proizvodu. Razlika je vidljiva uspoređujući ulja dobivena korištenjem klasičnih centrifuga s tri izlaza i ostalih postupaka. Kao što je prethodno napisano, korištenjem centrifuge s 3 izlaza dolazi do dodavanja vode u sustav i to u količinama i do 100 % na početnu masu tijesta. Fenolne tvari u ulju su hidrofilnog karaktera i tim postupkom dolazi do njihovog prelaska iz uljne u vodenu fazu. Za posljedicu, takvo ulje imat će manju gorčinu te će lakše i brže dolaziti do njegove oksidacije.

Posljednja operacija prerade maslina sastoji se u izdvajanju čvrstih čestica i biljne vode iz uljnog mošta. Biljna voda i uljni mošt su tekućine različitih gustoća. Njihovo razdvajanje vrši se korištenjem vertikalnih centrifuga. Ulje kao tekućina manje gustoće kreće se prema osi vrtnje dok biljna voda i nečistoće kreću prema obodu centrifuge (Koprivnjak, 2006).

2.5.3. Dorada i čuvanje ulja

Nakon dovršenog procesa prerade djevičansko maslinovo ulje je mutno jer u njemu zaostaju čestice biljnog tkiva i kapljice biljne vode koje se nisu uspjele izdvojiti centrifugiranjem. Ove se nečistoće vremenom talože na dnu i po stjenkama spremnika. Odvajanje od taloga može se provesti pretakanjem ulja u novi spremnik ili ako se koristi spremnik s konusnim dnom talog se slavinom otače s dna spremnika. Treći način uklanjanja zaostalih čestica i vode iz ulja je primjenom filtracije. Bez obzira na odabrani proces bistrenja ono je nužno prije punjenja u boce (Koprivnjak, 2008).

Kod skladištenja djevičanskog maslinovog ulja bitno je obratiti pažnju na tri glavna parametra koji su ključni u održavanju njegove kvalitete i zdravstvene stabilnosti kroz vrijeme. A to su povišena temperatura, kisik i svjetlost. Djevičansko maslinovo ulje potrebno je čuvati u inertnim spremnicima kako bi se izbjegla apsorpcija nepoželjnih mirisa i okusa. Spremnici moraju biti napunjeni uljem što je moguće više kako bi se spriječio kontakt sa zrakom. Prostorija u kojoj se nalaze spremnici treba biti hladna, suha, tamna i prozirna (Žanetić i Gugić, 2005).

2.6. Kvaliteta i autentičnost djevičanskog maslinovog ulja

Posljednjih godina svjedoci smo popularizacije djevičanskog maslinovog ulja. Ona je dovela do razvoja u sektoru proizvodnje kroz obnavljanje nasada i regeneriranja maslina, ali i do razvoja u tržišnom sektoru. Kroz godine došlo je do povećanja potrošnje kao i cijene kvalitetnih djevičanskih maslinovih ulja te se sve više obraća pažnja na njegovu biološku hranidbenu vrijednost. Iz perspektive maslinara potrebno je ne samo voditi brigu o količini proizvedenog djevičanskog maslinovog ulja, nego i na tržište plasirati proizvod s kemijskim, organoleptičkim i hranidbenim vrijednostima koje djevičansko maslinovo ulje čine različitim od ostalih. Zbog visokih tržišnih cijena ulja često dolazi do sumnje na moguću manipulaciju s kvalitetom i autentičnošću proizvoda (Škarica i sur., 1996).

2.6.1 Kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja

Komisija Europske Unije (2000/0358 CNSI) pojam kvalitete djevičanskog maslinovog ulja definira kao "kvaliteta proizvoda (djevičanskog maslinovog ulja) je niz svojstava koja pokazuju njegovu sposobnost da zadovolji propisane ili implicitne uvjete i potrebe".

Kada govorimo o kvaliteti maslinovog ulja razlikujemo tri razine kvalitete:

1. Osnovna kvaliteta ulja podrazumijeva se da je ono zdravo, korisno i da ima tržište. Ti se zahtjevi kontroliraju kroz provjeru najvećih dopuštenih koncentracija nepoželjnih sastojaka.
2. Urođena (stvarna) kvaliteta očituje se kroz senzorske i nutritivne vrijednosti ulja. Ova kvaliteta može se mijenjati kroz određeni vremenski period te se provjerava primjenom fizikalno-kemijskih i organoleptičkih analiza.

3. Pripadajuća ili prirodna kvaliteta odnosi se na subjektivan dojam o određenom ulju. Zbog toga se ne može analitički kontrolirati. Ovisi o tradiciji i stvaranju imidža određenog djevičanskog maslinovog ulja (Gugić i Ordulj, 2006).

Za provjeru osnovne i urođene kvalitete razvijeni su razni analitički postupci i načini određivanja poželjnih i nepoželjnih sastojaka u ulju. Osnovni pokazatelji kvalitete su slobodne masne kiseline, peroksidni broj i specifična apsorbancija u UV području. Ovi pokazatelji mijenjaju svoje vrijednosti u ovisnosti o vremenu i načinu čuvanja ulja i ukazuju na nepovratne procese koji se događaju u ulju i koji utječu na njegovu konačnu kvalitetu (Gugić i Ordulj, 2006).

Hidrolitičke promjene započinju u samom plodu masline. Do njih dolazi zbog hidrolize gliceridnog dijela triglicerida gdje kao produkti nastaju alkohol glicerol i određena masna kiselina. Te kemijske reakcije dovode do narušavanja okusa maslinovog ulja. Da bi došlo procesa hidrolize (lipolize) potrebni su uvjeti povećane vlage, temperature, prisutnost enzima ili mikroorganizama. Ovisno o prisustvu enzima ili mikroorganizama razlikujemo i dvije vrste hidrolize: enzimsku i mikrobnu. Enzimaska lipoliza počinje se odvijati u plodu i prije njegovog branja. Posljedica je enzimskih aktivnosti organizama prirodno prisutnih u plodu. Voda prisutna u plodu otapa enzime i omogućuje njihov rast. Mikrobna hidroliza posljedica je mikroorganizama koji proizvode enzim lipazu. Do nastanka i rasta takvih mikroorganizama dolazi pri nepravilnom skladištenju plodova od berbe do vremena prerade (Žanetić i Gugić, 2005).

Do oksidacijskih promjena u ulju dolazi nakon njegovog izlaganja kisiku. Uz kisik oksidaciji potpomažu i povišena temperatura, svjetlost, ionizacijsko zračenje, prisutnost metala. Reakcije koje započinju oksidacijsko kvarenje nisu u potpunosti razjašnjene, ali je poznato da se odvijaju na nezasićenim masnim kiselinama. Kod djevičanskih maslinovih ulja ove promjene događaju se na jednostruko nezasićenoj oleinskoj kiselini i dvostruko nezasićenoj linolnoj kiselini. Jedna hipoteza zagovara da oksidacijsko kvarenje započinje procesom autooksidacije pod utjecajem energije topline, energije vidljivog i UV zračenja ili katalitičkim djelovanjem iona metala. Druga hipoteza govori da oksidacijsko kvarenje započinje pobuđivanjem molekule kisika. Pobuđivanje, odnosno prelazak molekule kisika u viši energetski nivo moguć je uz pomoć fotosenzibilatora. U djevičanskom maslinovom ulju fotosenzibilator je klorofil (Koprivnjak, 2006).

2.6.2. Autentičnost djevičanskog maslinovog ulja

Zbog svoje znatno više tržišne cijene od većine ulja, djevičanska maslinova ulja česti su objekt patvorenja. Ono se postiže dodatkom drugih jeftinijih ulja poput rafiniranih ulja, ulja komine masline ili ulja dobivena esterifikacijom. Kako bi se dokazala autentičnost određenog maslinovog ulja osmišljen je niz analitičkih metoda (Koprivnjak, 2008). Uredbom europske komisije 2568/91 propisano je 28 metoda kojima je cilj osim određivanja kvalitete i otkrivanje patvorenja djevičanskog maslinovog ulja. Samo neke od metoda koje se koriste obuhvaćaju određivanje stigmastadiena, sastava masnih kiselina, sastava sterola i masenog udjela ukupnih sterola u ulju. Svaki od pokazatelja autentičnosti maslinovog ulja posjeduje granične vrijednosti koje su uvrštene u propise kojima se uređuje stavljanje maslinovog ulja na tržište (Koprivnjak, 2006).

Analitika djevičanskih maslinovih ulja stalno se istražuje i unaprjeđuje te je tako danas moguće razotkriti patvorenje dodatkom samo 1 % stranih ulja u maslinovo. Aktualan problem u provjeri autentičnosti trenutno predstavlja dodatak lješnjakovog ulja te dodatak blago deodoriziranih djevičanskih ulja. Standardnim pokazateljima autentičnosti nemoguće je razlikovati maslinovo i lješnjakovo ulje zbog gotovo identičnog sastava masnih kiselina i sterola. Dok se patvorenje korištenjem blago deodoriziranog djevičanskog ulja koristi kod djevičanskog ulja s mirisnim manama manjeg intenziteta. Deodorizacijom ulja hlapljive tvari se uklanjaju strujom vodene pare pri niskim temperaturama uz pomoć vakuuma te ne dolazi do ostavljanja tragova rafinacije (Koprivnjak, 2006).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

S ciljem određivanja parametara kvalitete kao materijal u ovom radu korišteni su uzorci maslinovog ulja godine proizvodnje 2017./2018. Uzorci su prikupljeni kod 9 različitih maslinara na području Zadarske županije. Do analize čuvani su u tamnim bocama od stakla volumena 0,5 l pri sobnoj temperaturi.

Tablica 2. Prikupljeni uzorci djevičanskog maslinovog ulja

MJESTO	Raštane	Preko	Lisičić	Pašman	Zadar	Ždrelac	Ugijan	Kali	Ždrelac
ŠIFRA UZORKA	4	6	2	5	3	1	8	7	9
SORTA	Oblica	Oblica, Drobica, Leccino, Pendolino	Oblica	Pischoline, Drobica, Covatina	Oblica, Pendolino, Leccino	Leccino, Citalija	Leccino	Leccino, Pendolino, Lastovka, Levantinka	Pendolino, Leccino
VRIJEME BERBE	21.-21. 10.	20.10.	4.-5. 11.	14.10.	26.10.	25.10.-18.11	28.10.	2.11.	30.10.-15.11
VRIJEME DO PRERADE	1dan	5h	1dan	4h	3h	2-3 dana	1dan	1dan	30dana
NAČIN BERBE	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno
KORIŠTENI MLIN	metalni	metalni	metalni	metalni	metalni	metalni	metalni	metalni	metalni
VRSTA PRERADE	3faze	3faze	3faze	3faze	3faze	3faze	2faze	2faze	3faze
SKLADIŠTENJE PLODA	kašete	kašete	kašete	kašete	kašete	kašete	kašete	kašete	more
IZGLED PLODA	prošaran	prošaran	prošaran	potpuno zelen	prošaran	prošaran	prošaran	prošaran	prošaran/dozreo
ČUVANJE ULJA	staklene boce	inoks spremnik	rostfraj	inoks spremnik	plastične kante	inoks spremnik	inoks spremnik	inoks spremnik	inoks spremnik

3.2 Metode rada

3.2.1. Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina

Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina određuje se prema HRN EN ISO 660:2010 normi.

Približno 10 g uzorka odvaže se u Erlenmayerovu tikvicu i otopi u 50 ml neutralizirane smjese dietil etera i etanola u omjeru 1:1 (V:V). Pripremljena otopina titrira se natrijevim hidroksidom te se kao indikator koristi fenolftalein. Natrijev hidroksid korišten za titraciju je koncentracije $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Otopina se titrira do prve promjene boje indikatora koja se zadržava minimalno 15 sekundi. Udio slobodnih masnih kiselina se izražava kao udio oleinske kiseline i računa prema jednadžbi:

$$\text{SMK}(\% \text{ oleinske}) = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m}$$

gdje je :

V = utrošak natrijeva-hidroksida za titraciju (mL)

c = koncentracija natrijeva-hidroksida (mol L^{-1})

M = molarna masa oleinske kiseline, $M_r = 282 \text{ g mol}^{-1}$

m = masa izvaganog uzorka ulja (g)

3.2.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj određuje se koristeći standardnu HRN EN ISO 3960:2017 normu.

U Erlenmayerovu tikvicu od 300 ml odvaže se 5 g uzorka. Uzorak se otopi u 50 ml otopine izooktana i octene kiseline. Doda se 0,5 ml zasićene otopine kalijeva jodida i smjesa se miješa 1 minutu. Nakon 1 minute reakcija se zaustavlja dodatkom 100 ml deionizirane vode. U smjesu se doda 0,5ml 1%-tne otopine škroba kao indikator te se odmah titrira otopinom natrij-tiosulfata koncentracije $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do obezbojenja. Prije određivanja peroksidnih brojeva uzoraka potrebno je na isti način provesti i slijepu probu.

Peroksidni broj izražava se u milimolima aktivnog kisika po kilogramu i računa prema jednadžbi:

$$\text{PB} = \frac{V - V_0}{m} \times 5$$

gdje je:

V = volumen natrijevog tiosulfata utrošenog za titraciju (ml)

V_0 = volumen natrijevog tiosulfata utrošenog za titraciju slijepe probe (ml)

m = je masa uzorka ulja (g)

3.2.3. Spektrometrijska analiza u ultraljubičastom području

Uzorak se analizira koristeći HRN EN ISO 3656:2011 normu koja propisuje metodu kojom se određuju apsorbancije u ultraljubičastom spektru izražene kao specifična UV ekstinkcija koja se koristi za životinjske i biljne masti i ulja.

0,1 g uzorka odvaže se u odmjernu tikvicu od 10 ml te se tikvica se nadopuni do oznake izooktanom. Koristeći UV/VIS spektrofotometar mjere se ekstinkcije priređene otopine pri

valnim duljinama od 232 nm do 270 nm. Koeficijent ekstinkcije pri određenoj valnoj duljini računa se prema izrazu:

$$K_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot s}$$

gdje je :

K_{λ} = specifična ekstinkcija pri valnoj duljini λ

E_{λ} = izmjerena ekstinkcija pri valnoj duljini λ

c = koncentracija otopine (g/100ml)

s = duljina puta zrake (cm)

Izračunavanje vrijednosti ΔK provodi se prema izrazu:

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m-4} - K_{m+4}}{2}$$

gdje je:

K_m -specifična ekstinkcija pri valnoj duljini 270(± 2) nm na kojoj je zabilježena maksimalna apsorbanacija

3.2.4. Senzorska analiza

Senzorska analiza analitički je postupak koji se primjenjuje pri definiranju okusno-mirisnih svojstava djevičanskog maslinovog ulja te je neizostavan za njegovu tržišnu klasifikaciju (Koprivnjak, 2006). Senzorska analiza provodi se posebnom metodom (panel testom) koju provode obrazovani i uvježbani ocjenjivači (Peraić i sur., 2016).

Međunarodno vijeće za maslinovo ulje (IOOC) izdalo je rječnik metode koji se sastoji od 3 pojma koja opisuju poželjna svojstva (plod masline, gorko i pikantno) te 16 pojmova koji opisuju nepoželjna svojstva, odnosno mane ulja. Nakon što senzorski analitičar utvrdi da u uzorku postoji neko od poželjnih ili nepoželjnih svojstava ulja potrebno je odrediti i intenzitet pojedinog svojstva. Ono se određuje upisivanjem oznake na liniji duljine 10 cm. Prema važećim propisima na hrvatskom tržištu da bi ulje svrstali u kategoriju ekstra djevičansko maslinovo ulje ono mora imati poželjno svojstvo mirisa po plodu masline te ne smije imati negativna svojstva (Koprivnjak, 2006).

PERCEPCIJA MANA	INTENZITET
UPALJEN PLOD	_____ ⇨
PLJESNIVO	_____ ⇨
OCTIKAVO/ VINSKI	_____ ⇨
ULJNI TALOG	_____ ⇨
METALNO	_____ ⇨
UŽEGLO	_____ ⇨
OSTALO	_____ ⇨
Što?	_____
PERCEPCIJA VRLINA	
PLOD MASLINE	_____ ⇨
GORKO	_____ ⇨
PIKANTNO	_____ ⇨
IME OCJENJIVAČA: _____	ŠIFRA UZORKA: _____
	DATUM: _____

Slika 4. Ocjenjivački listić za senzorsku analizu (Koprivnjak, 2008)

Prema skali ulja možemo svrstati u kategoriju blagih ukoliko im je intenzitet gorčine i pikantnosti do 3, srednje intenzivna ako je taj broj na skali između 3 i 6 te intenzivnih ako prelazi 6 (Peraić i sur., 2016).

Tijekom izrade ovog završnog rada nije postojala mogućnost okupljanja panela pa je vršena samo procjena senzorskih svojstava djevičanskog maslinovog ulja. Uzorci su ocjenjivani kroz 3 sjednice koje su provedene kroz jutro. Tehnika kušanja se provodila na način da se uzorak ulije u čašicu za kušanje i zagrije dlanom ruke. Time se podiže temperatura ulja i postiže oslobađanje hlapljivih spojeva iz uzorka. Zatim se uzorak pomiriše kako bi otkrili koje mirisne komponente uzorak sadrži. Kada smo identificirali sve ugodne i eventualno nepoželjne mirise, popili smo dio uzorka i razlili po usnoj šupljini. Sva zapažanja zabilježena su na skali. Između svakog uzorka koristili smo vodu, kruh ili jabuku kako bi isprali eventualne zaostatke ulja iz usne šupljine kako ne bi interferirali sa sljedećim uzorkom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je ispitati kvalitetu djevičanskog maslinovog ulja na području Zadarske županije. Za to smo koristili najčešće korištene kemijske metode - određivanje slobodnih masnih kiselina, peroksidnog broja i specifične apsorbancije u određenom UV području. Zbog nemogućnosti okupljanja panela provedena je samo procjena senzorskih karakteristika uzoraka.

Kako bi se utvrdila autentičnost i kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja na tržištu izdana je Uredba europske komisije 2568/91. U njoj se navodi 28 analitičkih postupaka kojima se provjerava kvaliteta i otkriva patvorenje djevičanskog maslinovog ulja. S obzirom na to da je poznato podrijetlo svih prikupljenih uzoraka i ne sumnja se na mogućnost patvorenja istih oni su analizirani samo na osnovne kemijske parametre kojima je cilj provjera kvalitete uzoraka.

Kategorija	Kiselost (%) (*)	Peroksidni broj mEq O ₂ /kg (*)	K ₂₃₂ (*)	K ₂₆₈ ili K ₂₇₀ (*)	Delta-K (*)	Organoleptičko ocjenjivanje	
						Medijan mana (Mm) (*)	Medijan voćnosti (Mv) (*)
1. Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,8	≤ 20	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Mm = 0	Mv > 0
2. Djevičansko maslinovo ulje	≤ 2,0	≤ 20	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Mm ≤ 3,5	Mv > 0
3. Maslinovo ulje lampante	> 2,0	—	—	—	—	Mm > 3,5 (!)	—
4. Rafinirano maslinovo ulje	≤ 0,3	≤ 5	—	≤ 1,25	≤ 0,16	—	—
5. Maslinovo ulje koje se sastoji od rafiniranog i djevičanskog maslinova ulja	≤ 1,0	≤ 15	—	≤ 1,15	≤ 0,15	—	—
6. Sirovo ulje komine maslina	—	—	—	—	—	—	—
7. Rafinirano ulje komine maslina	≤ 0,3	≤ 5	—	≤ 2,00	≤ 0,20	—	—
8. Ulje komine maslina	≤ 1,0	≤ 15	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

(!) Medijan mana može biti manji od ili jednak 3,5 ako je medijan voćnosti jednak 0.

Slika 5. Kategorije maslinovog ulja prema kemijskim i organoleptičkim parametrima kvalitete (Uredba europske komisije 2568/91)

Tablica 3. Osnovni kemijski parametri kvalitete uzoraka djevičanskog maslinovog ulja

Šifra uzorka	SMK (%oleinske)	PB (mmol O ₂ /kg)	K ₂₃₂	K-brojevi K ₂₇₀	ΔK
1	0,27	3,57	1,84	0,13	-0,00135
2	0,17	2,92	1,91	0,14	-0,00185
3	0,23	2,22	1,91	0,16	-0,00125
4	0,24	5,7	2,41	0,13	-0,00220
5	0,24	2,39	2,22	0,13	-0,00285
6	0,24	3,09	2,15	0,12	-0,00245
7	0,23	2,81	2,08	0,12	-0,00245
8	0,25	2,48	1,97	0,12	-0,00220
9	0,66	3,11	1,82	0,11	-0,00315

Hidrolitičko kvarenje djevičanskih maslinovih ulja određuje se preko masenog udjela slobodnih masnih kiselina. Maseni udio slobodnih masnih kiselina standardni je tržišni pokazatelj ove vrste kvarenja (Koprivnjak, 2008). Prema Uredbi EU komisije iz 2016. da bi maslinovo ulje okarakterizirali kao ekstra djevičansko udio slobodnih masnih kiselina izražen kao postotak oleinske kiseline mora biti manji od 0,8 %.

Do hidrolitičkog kvarenja dolazi nakon oštećenja stanične strukture ploda. Dolazi do kontakta između do tada vakuolom zaštićenih triacilglicerola i enzima. Djelovanjem endogenih lipaza cijepa se esterska veza između glicerola i masnih kiselina. Vrijednost hidrolitičkog kvarenja bit će veća ukoliko je oštećenje ploda bilo značajnije i ovisi o vremenu koje prođe između oštećenja ploda i same ekstrakcije ulja (Koprivnjak, 2008). Kao što je vidljivo iz tablice 1, svi uzorci imaju vrijednosti slobodnih masnih kiselina unutar propisanih za kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja.

Najnižu vrijednost SMK pokazuje uzorak 2 i ona iznosi 0,17 dok najveću vrijednost sadrži uzorak 9 s izmjerenom vrijednošću od 0,66. Očekivano je da uzorak 9 ima najveću vrijednost hidrolitičkog kvarenja jer su plodovi kod ovog uzorka jedini bili pobrani u vremenu kad je plod bio između prošaranog do dozrelog. Kod dozrelog ploda veća je mogućnost oštećenja stanične strukture. A vrijeme od branja do prerade iznosi 30 dana što je dovoljno da kod oštećenog ploda dođe do razvoja hidrolitičkog kvarenja.

Kao tržišni pokazatelj oksidacijskog kvarenja djevičanskih maslinovih ulja koristi se peroksidni broj. Kroz procese autooksidacije i fotoksidacije u djevičanskom maslinovom ulju dolazi do stvaranja hidroperoksida. Do nastanka hidroperoksida dolazit će sve dok je djevičansko maslinovo ulje izloženo utjecaju kisika. Oksidacijsko kvarenje izražava se kroz pojam peroksidnog broja koji pokazuje vrijednost aktivnog kisika vezanog na jedan kilogram ulja u milimolima. Najveća dopuštena granica koju djevičansko maslinovo ulje koje se koristi za ljudsku upotrebu smije sadržavati iznosi 10 mmol O₂/kg. Za svježia i kvalitetna ulja raspon tih vrijednosti je između 1 i 3 mmol O₂/kg (Koprivnjak, 2008).

Svih 9 analiziranih uzoraka pokazalo je vrijednosti peroksidnog broja unutar granica propisanih za kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja. Od toga 5 uzoraka ima vrijednosti peroksidnog broja manju od 3 mmol O₂/kg. Najveću vrijednost ima uzorak 4 i ona

iznosi 5,7 mmol O_2 /kg. Razlog povišenog peroksidnog broja možemo tražiti u činjenici da je taj uzorak do analize bio čuvan u staklenoj boci koja nije bila napunjena do vrha. Time je djevičansko maslinovo ulje bilo izloženo kisiku koji je prooksidacijski djelovalo na uzorak.

K vrijednosti također se koriste u procjeni oksidacijskog kvarenja djevičanskog maslinovog ulja. Vrijednosti K brojeva govore o enzimatskim i kemijskim promjenama u djevičanskom maslinovom ulju te o promjenama do kojih može doći tijekom provođenja tehnološkog procesa (Žanetić i Gugić, 2005). Stupanj oksidacije se određuje mjerenjem apsorpcije ultraljubičastog zračenja pri valnim duljinama od 232 i 270 nanometara. Konjugirani dieni kao produkti oksidacije linone kiseline imaju maksimum apsorpcije na 232 nm, dok konjugirani trieni kao produkti oksidacije linolenske kiseline imaju maksimum apsorpcije pri 270 nm (Koprivnjak, 2008). Za kategoriju ekstra djevičansko, maslinovo ulje smije imati maksimalnu vrijednost K_{232} od 2,50, a maksimalna vrijednost za K_{270} smije iznositi 0,22 (Uredba europske komisije, 2016). K_{232} vrijednost manja od 1,8 govori o djevičanskim maslinovim uljima dobre kvalitete koja su dobro očuvana i svježije proizvedena. Vrijednosti iznad 2,2 karakteristične su za starija djevičanska maslinova ulja i ona koja su nepravilno čuvana (Koprivnjak, 2008).

Kod analiziranih djevičanskih ulja samo 2 imaju K_{232} brojeve veće od 2,2. To su uzorci 4 i 5. Uzorak 4 ima i najveću vrijednost peroksidnog broja te je očigledno kod njega došlo do oksidacijskog kvarenja zbog nepravilnog čuvanja.

Brojni znanstveni radovi ističu važnost skladištenja djevičanskog maslinovog ulja u prikladnim spremnicima. Inox spremnici, odnosno spremnici od nehrđajućeg čelika pokazali su se najbolji za očuvanje kvalitete i zdravstvene ispravnosti djevičanskog maslinovog ulja. Kao što vidimo u tablici 1 maslinari se najčešće i odlučuju za takvu vrstu skladištenja. Također je za manje količine ulja preporučljivo čuvanje u spremnicima manjih volumena kako bi kontakt sa zrakom bio sveden na minimum (Žanetić i Gugić, 2005).

Tablica 4. Medijani voćnosti i mana uzoraka djevičanskog maslinovog ulja

Šifra uzorka	Medijan voćne arome				Medijan mana		
	voćnost	zeleno/zrelo	gorčina	pikantnost	salamura	vinski-octikavo	užeglo
1	1,9	/	1,4	2,3	2,5	/	/
2	3,8	zeleno	3,3	2,7	/	/	/
3	6,2	zeleno	4,4	4,7	/	/	/
4	1,5	/	4,7	3,6	/	2,2	/
5	4,6	zeleno	6	3,6	/	/	/
6	5,4	zeleno	3,3	5,7	/	/	/
7	2,3	zeleno i zrelo	6,1	1,9	/	/	/
8	5,6	zeleno	3,2	5,4	/	/	/
9	1	/	1,3	1,7	4,5	/	2,3

Uz kemijsku analizu djevičanskog maslinovog ulja prije stavljanja na tržište potrebno je provesti i senzorsku analizu. Analitičar kvalitetu ocjenjuje pomoću mirisnog, okusnog i opipnog opažanja čiji intenzitet percepcije ocjenjuje na bodovnoj listi (Dabović-Rac i sur., 2005).

S obzirom na to da nisu postojali uvjeti za okupljanje senzorskog panela u ovom završnom radu vršena je samo procjena senzorskih svojstava. Od 9 analiziranih uzoraka senzorskom procjenom njih 6 nije imalo senzorsku manu. Kod tri uzorka medijani mana imali su vrijednosti veće od 0.

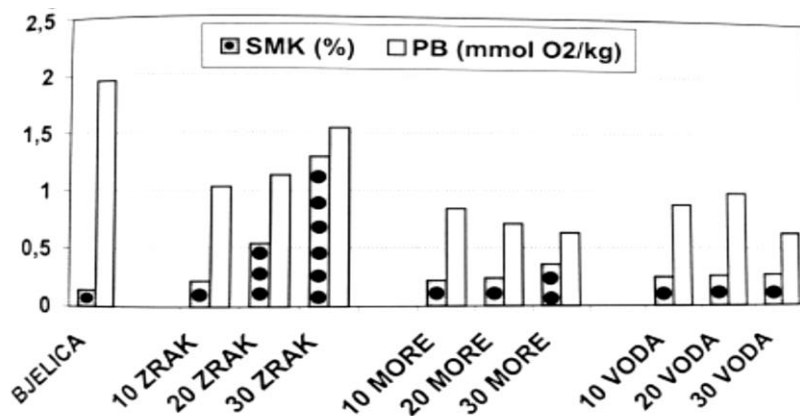
Kod uzorka 4 primijećena je mana vinski-octikavo intenziteta 2,2. Ovo nepoželjno svojstvo javlja se u maslinovom ulju prilikom razgradnje šećera. Do razgradnje šećera dolazi zbog razvoja kvasaca (*Candida*, *Pichia* i *Saccharomyces*) kojima pogoduju uvjeti temperature i vlage u kojima se čuva plod do prerade. Kvasci uz razgradnju šećera stvaraju i sekundarne produkte etanol i etil acetat. Ti spojevi utječu na miris maslinovog ulja koji može podsjećati na octenu kiselinu, vino, kvasac ili mošt u fermentaciji. Mirisno najaktivnija hlapljiva tvar koja karakterizira defekt vinski-octikavo je heksanal. Heksanal ima mirisno svojstvo na zelenu jabuku i travu (Koprivnjak, 2008). Prema Uredbi europske komisije maslinova ulja kod kojih je na senzorskoj analizi medijan mana manji ili jednak 3,5 svrstavaju se u djevičansko maslinovo ulje.

Za tradicionalno proizvedena maslinova ulja karakteristično je da se pri senzorskom ocjenjivanju uočavaju mane poput salamure, užglosti i upaljenosti ploda do kojih dolazi zbog kemijskih promjena na masnih kiselinama. Do njih može doći zbog kasne berbe maslina, berbe oštećenog ploda te nepravilnog čuvanja i prerade (Peraić i sur., 2016).

Kod uzoraka 1 i 9 zamijećeno je postojanje mane salamura. Koja je kod uzorka 1 iznosila 2,5 a kod uzorka 9 ona je bila 4,5.

U idealnim okolnostima plodove maslina nakon branja trebalo bi u istom danu i preraditi. To najčešće nije moguće zbog udaljenosti maslinika od pogona za preradu ili zbog ograničenih kapaciteta uljara. U tom slučaju masline je potrebno uskladištiti do trenutka prerade. Prilikom skladištenja potrebno je obratiti pažnju na prikladno rukovanje podovima kako ne bi došlo do mehaničkog oštećenja ploda i razvoja mikroorganizama te kako bi se spriječio početak endogenih enzimskih reakcija. Plodovi se najčešće skladište u drvenim ljesama koje se slažu jedna povrh druge ili rasprostrti na podu u visini sloja do 15 cm.

U nekim krajevima još se zadržao običaj čuvanja plodova do prerade u moru kako bi se usporilo hidrolitičko i oksidacijsko kvarenje. Oksidacija je usporena zahvaljujući manjoj topljivosti kisika u moru. Hidrolitičko kvarenje je također usporeno zbog toga što su plodovi u tekućem mediju manje pogodni gnječenju pa ulje ostaje unutar vakuole i na njega ne djeluju lipaze. Iako čuvanje u moru pogoduje kemijskom sastavu djevičanskog maslinovog ulja, zamijećeno je njegovo negativno djelovanje na senzorske karakteristike djevičanskog maslinovog ulja dobivenog od takvih plodova. Čuvanjem plodova u morskom mediju preko 10 dana dolazi do gubitka preko 90 % poželjnih mirisnih tvari, a udio nepoželjnih povećava se 3 do 4 puta. Nepoželjne mirisne tvari nastaju zbog brzog rasta kvasaca i bakterija kojima pogoduje morski medij (Koprivnjak, 2008).



Slika 6. Utjecaj čuvanja maslina na zraku, vodi i moru na hidrolitičko i oksidacijsko kvarenje (Koprivnjak,2008)

Kao što je prikazano u tablici 4, uzorci 1,4 i 9 imali su vrijednosti slobodnih masnih kiselina, peroksidnog broja i K-brojeve unutar propisanih vrijednosti Uredbe europske komisije 2568/91 koja ih svrstava u kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja. Tek su se senzorskom analizom utvrdile mane koje ih svrstavaju u kategoriju djevičanskog maslinovog ulja (uzorci 1 i 4) i kategoriju lampante (uzorak 9).

Uzorak 9 osim izraženih mana salamure i užglosti ima i izrazito niske vrijednosti gorčine i pikantnosti te tek ne zamjetno izraženu voćnost. Razlog tome je čuvanje ulja u morskoj vodi do prerade. Tim postupkom ulje je osiromašeno jer su namakanjem plodova u morskoj vodi izgubljeni fenolni spojevi koji su u istoj topljivi. Nedostatak fenolnih spojeva vidljiv je i u povećanoj oksidacijskoj vrijednosti kod uzorka jer fenolni spojevi kao prirodni antioksidansi sprječavaju oksidaciju masnih kiselina.

Vidljiv je napredak struke koja uspijeva educirati maslinare i potaknuti ih na usvajanje novih metoda. Možda i najbolji dokaz truda tehnologa je organiziranje „Dana maslina“, manifestacije koja bilježi sve veću popularnosti i koja se može pohvaliti sve većim brojem uzoraka koje maslinari šalju na analizu. Što je još bitnije, bilježi se trend sve većeg postotka analiziranih uzoraka koji spadaju u kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja dok se smanjuje udio onih iz kategorije djevičanskog maslinovog ulja ili maslinovog ulja lampante.

Taj zaključak možemo izvući i iz ulja analiziranih u sklopu ovog završnog rada. Šest od devet uzoraka je nakon provedenih analiza udovoljilo kriterijima kojima se svrstaju u kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja. Kod dva uzorka zabilježene su senzorske mane koje ih svrstavaju u kategoriju djevičanskog maslinovog ulja dok je jedan uzorak svrstan u kategoriju lampante. Maslinari su prvenstveno usvojili preporuke o pravilnom skladištenju plodova do prerade, što se u najvećoj mjeri odnosi na što kraće vrijeme od berbe do prerade. Napustili su tradicionalna razmišljanja ovih prostora u kojima su se plodovi do prerade najčešće čuvali u morskoj vodi. Također masline se beru u trenutku kada je većina plodova zelena do prošarana. Shvaća se blagotvorno djelovanje djevičanskog maslinovog ulja na zdravlje čovjeka i prihvaćaju se arome i okusi koje ekstra djevičanska ulja sadrže. Prvenstveno su to gorčina i pikantnost kojih kod tradicionalnih djevičanskih maslinovih ulja nema u tom intenzitetu.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata zaključujem:

1. Šest od devet uzoraka je nakon provedenih analiza slobodnih masnih kiselina, peroksidnog broja, K brojeva i senzorskih parametara udovoljilo kriterijima koji odgovaraju kategoriji ekstra djevičanskog maslinovog ulja.
2. Kod dva uzorka zabilježene su senzorske mane koje im priječe kategoriziranje u ekstra djevičanska maslinova ulja. Medijana mana u jednom uzorku bila je iznad granične, pa se taj uzorak svrstava u kategoriju djevičansko maslinovo ulje lampante.
3. Većina maslinara na području Zadarske županije usvojila je preporuke struke. Nekolicina se još uvijek drži tradicionalnih postupaka čuvanja ploda prije prerade. To je očito i kod rangiranja njihovih ulja u kategorije različite kvalitete.

6. LITERATURA

- Dabović-Rac O., Hrastar-Kostešić V., Mandalinić L., Koprivnjak O. (2005) Maslinovo ulje i utjecaj na zdravlje. *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* **1**: 1,2
- Državni zavod za statistiku (2016) Proizvodnja voća, grožđa i maslina u tonama, <https://www.dzs.hr/App/PXWeb/PXWebHrv/Table.aspx?layout=tableViewLayout1&px_tableid=BP412.px&px_path=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20Oribarstvo_Biljna%20proizvodnja&px_language=hr&px_db=Poljoprivreda,%20lov,%20%20c5%a1umarstvo%20i%20Oribarstvo&rxid=fc9d580f-2229-4982-a72c-cdd3e96307d3> Pristupljeno 16. svibnja 2018.
- EUR-Lex (2016) Uredba Komisije (EEZ) br. 2568/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX%3A31991R2568>> Pristupljeno 4. svibnja 2018.
- Gugić A., Ordulj I. (2006) Prerada plodova maslina i kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja. *Glasnik zaštite bilja* **6**: 18,19
- Gugić J., Tratnik M., Strikić F., Gugić M., Kursan P. (2010) Pregled stanja i perspektiva razvoja hrvatskog maslinarstva. *Pomologia Croatica* **16** :122,123
- HRN EN ISO 660:2010, Životinjske i biljne masti i ulja-Određivanje slobodnih masnih kiselina
- HRN EN ISO 3656:2011, Životinjske masti i ulja- Spektrometrijska analiza u ultraljubičastom području
- HRN EN ISO 3960:2017, Životinjske i biljne masti i ulja-Određivanje peroksidnog broja
- Istra Gourmet (2013) Autohtone sorte, <<http://www.istria-gourmet.com/hr/gurmanski-dozivljaji/istarska-maslinova-ulja/glavne-sorte-maslina/autohtone>> Pristupljeno 4. svibnja 2018.
- Istra Gourmet (2013) Introdicirane sorte, <<http://www.istria-gourmet.com/hr/gurmanski-dozivljaji/istarska-maslinova-ulja/glavne-sorte-maslina/introdicirane>> Pristupljeno 4. svibnja 2018.
- Jeremić, T (2016) Autohtone sorte i populacije voćaka kao nacionalno bogatstvo Republike Hrvatske . U: Hrvatska prirodna bogatstva i kulturna dobra-,1.izd.,Neidhart, V. Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti. str. 206
- Koprivnjak, O (2006) Djevičansko maslinovo ulje – od masline do stola, 1. izd., MIH Poreč. str. 7-9, 12, 14,15, 18-21,41,49,50,51,59, 69-73, 77-92, 98-106,110,111,135, 143-144

- Miljković I., Gašparec-Skočić Lj., Milat V., Strikić F., Oplanić M., Bjeliš M., Čelar I., Petričević S., Jurišić Z., Vrbanac D., Poljuha D., Tratnik M., Katalinić I., Ševar M., Bičak L., Šimunović V., Niskota J., Orenda J., Skakelja S., Deur M., Bolić J., Bulumbašić S., Milat I., Brkan B. (2011) Maslina i maslinovo ulje-Božji dar u Hrvata, 1.izd., „Mavi“ d.o.o. str. 76
- Ministarstvo poljoprivrede (2017) Poljoprivreda i ruralni razvoj, <<http://www.mps.hr/hr/poljoprivreda-i-ruralni-razvoj/poljoprivreda/maslinarstvo>> Pristupljeno 7. svibnja 2018.
- Peraić A., Grzunov Letinić J., Pucar B. (2016) Maslinovo ulje- tradicionalno ili moderno? *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* **13** :106-108
- Šimunović V. (2005) Stanje maslinarstva i uljarstva u Republici Hrvatskoj. *Pomologia Croatica* **11** : 69,70,75
- Škarica B., Žužić I., Bonifačić M. (1996) Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj, 1.izd., Punat. str. 33, 35, 37, 80-82, 127-128, 130, 135
- Vranešić-Bender D., Jošić M., Blažok T., Cobal S., Kovačević M., Škapin B., Đugum J., Savić Z., Ivanišević J., Čepek M. (2017) Okusi i mirisi zadarskog kraja, 1 izd., Zadarska županija. str. 34,45
- Zadarska županija (2012), Program ruralnog razvoja Zadarske županije 2012-2014, Zara d.o.o. str. 77
- Žanetić M., Gugić M. (2005) Čuvanje djevičanskog maslinovog ulja. *Pomologia Croatia* **11** : 32-34,38,40

Zadnja stranica završnog rada

(uključiti u konačnu verziju završnog rada u pdf formatu, kao skeniranu potpisanu stranicu)

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Tonka Gaulta

ime i prezime studenta