

Utjecaj jestivih filmova na sastav masnih kiselina u prženom krumpiru

Trojić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:159:192834>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Nutricionizam

Petra Trojić
7268/N

UTJECAJ JESTIVIH FILMOVA NA SASTAV MASNIH KISELINA U PRŽENOM KRUMPIRU

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Trajnost upakiranih proizvoda

Mentor: doc. dr. sc. Mia Kurek

Zagreb, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Nutricionizam

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za pakiranje hrane

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Nutricionizam

Petra Trojić, 0058208824

Sažetak: Ovo istraživanje je provedeno na uzorcima ulja ekstrahiranih iz uzoraka prženog krumpira (*Solanum tuberosum* L.) sorte Lady Claire uzgojenom u Hrvatskoj. Cilj rada je praćenje promjene sastava masnih kiselina kod prženog krumpira ovisno o tretmanu jestivim filmom sa antioksidansima u odnosu na prženi krumpir bez jestivog filma. Sastav masnih kiselina u uzorcima ulja određen je pomoću plinske kromatografije. Rezultati su pokazali da prisutnost premaza na uzorcima ne utječe statistički značajno na promjenu sastava masnih kiselina u odnosu na prženi krumpir bez premaza. Uočava se da udio linolenske kiseline u prženom krumpiru sa premazom i bez njega ostaje značajno manji u odnosu na njezin udio u sirovom krumpiru. U prženom krumpiru pronađene su neke masne kiseline koje izvorno potječu iz suncokretovog ulja korištenog za prženje. To se pripisuje apsorpciji ulja u prženi krumpir. Najefikasnijim premazom pokazala se kombinacija pektina i ekstrakta lista masline.

Ključne riječi: *antioksidansi u jestivom premazu, jestivi film, krumpir, masne kiseline, prženje*

Rad sadrži: 21 stranicu, 4 slike, 4 tablice, 31 literaturni navod

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: doc. dr. sc. Mia Kurek

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Marko Obranović

Datum obrane: 9. rujna 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Nutrition

Department of Food Engineering
Laboratory for Food Packaging

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Nutrition

Petra Trojić, 0058208824

Abstract:

This work is made on samples of oils extracted from French fries (*Solanum tuberosum* L.), sort Lady Claire cultivated in Croatia. The aim of this study was to determine changes in fatty acid composition of French fries with edible films with antioxidants compared to control sample without coating. Fatty acid composition in oil samples was determined by gas chromatography. Results showed that the presence of coating did not significantly changed fatty acid composition compared to French fries without coating. It was noticed that the content of linolenic acid both with and without coating was significantly lower compared to its content in raw potatoes. In fried potatoes there were some fatty acids found, originally present in sunflower oil used for frying. It was attributed to the oil absorption in fried potatoes. Combination of pectin and olive leaf extract was shown to be the most efficient treatment.

Keywords: *antioxidants in edible coating, edible coating, fatty acids, frying, potato*

Thesis contains: 21 pages, 4 figures, 4 tables, 31 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: Mia Kurek, PhD, Assistant Professor

Technical support and assistance: Marko Obranović, PhD, Assistant Professor

Defence date: September 9th 2019

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Krumpir (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	2
2.1.1. Kemijski sastav krumpira	3
2.1.2. Prženje.....	4
2.2. Sunokretovo ulje.....	5
2.3. Primjena jestivih premaza za smanjenje apsorpcije ulja i poboljšanje profila masnih kiselina u proizvodima od krumpira	5
2.3.1. Jestivi filmovi i njihova primjena	6
2.3.2. Podjela jestivih filmova i materijali koji se koriste za njihovu izradu.....	8
3. MATERIJALI I METODE	11
3.1. Materijali	11
3.2. Određivanje sastava masnih kiselina	11
<i>Priprema metilnih estera masnih kiselina</i>	11
<i>Analiza metilnih estera plinskom kromatografijom</i>	12
4. REZULTATI I RASPRAVA	13
5. ZAKLJUČAK.....	18
6. POPIS LITERATURE.....	19

1. UVOD

Živimo u svijetu u kojem ljudi često nemaju dovoljno vremena posvetiti se svojoj prehrani. Umjesto kuhanja u vlastitim domaćinstvima, najčešće zbog manjka vremena uzrokovanog dinamičnim poslovnim ritmom, ljudi pronalaze alternativu u brzo pripremljenoj hrani koja je dostupna na svakom koraku. Unatoč smjernicama za pravilnu prehranu koje upućuju na smanjenje upotrebe zasićene masti u ljudskoj prehrani, pržena hrana se konzumira u obilnim količinama. Takva hrana najčešće je pržena u dubokom ulju i predstavlja izvor praznih kalorija. Ipak, zbog svojih senzorskih karakteristika poput hrskave teksture, primamljive arome i boje često je konzumiraju sve generacije, a posebice mladi. Minimalno prerađeni krumpir jedna je od namirnica koja se ubraja u tzv. *fresh cut* ili minimalno procesirano voće i povrće, a upotrebljava se za pripremu prženog krumpira. Budući da prženi krumpir sadrži gotovo 15% masti, nastali pritisak za smanjenje sadržaja lipida potaknuo je mnoga istraživanja o mehanizmima apsorpcije masti tijekom prženja. Prženje se odvija pri visokim temperaturama gdje dolazi do promjene sastava ulja korištenog za prženje, kao i hrane koja se prži. Pritom može doći i do gubitka visokovrijednih nezasićenih masnih kiselina izvorno prisutnih u namirnici ili pak njihove transformacije u trans oblike koji su neprirodni i ljudski ih organizam ne može preraditi. Stoga postoje razne vrste i kvalitete ulja koja se primjenjuju za prženje, kao i metode smanjenja apsorpcije masti u prženu hranu.

Globalno gledano, prženi krumpiri su najčešće konzumirana hrana. Budući da se svijest o vlastitom zdravlju i nedostacima pržene hrane povećava, preferira se ona hrana sa manjim sadržajem masti. Primjenom jestivih premaza moguće je smanjiti udio apsorbirane masti u hrani. Nadalje, dodatkom antioksidansa u jestive premaze moguće je smanjiti oksidaciju masti i poboljšati nutritivni profil pržene hrane (Chiou i sur., 2007).

Cilj ovog rada je odrediti i usporediti sastav ulja apsorbiranog u uzorcima prženog krumpira premazanog s jestivim filmovima. Jestivi filmovi sa ugrađenim antioksidansima (ekstrakt lista masline ili natrijev askorbat) korišteni su kao metoda za smanjenje apsorpcije ulja tijekom prženja i poboljšanje profila masnih kiselina prisutnih u prženim krumpirima. Također se ispitala razlika u sastavu ulja kod uzoraka skladištenih tijekom tjedan dana pri 10 °C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Krumpir (*Solanum tuberosum* L.)

Krumpir je višegodišnja zeljasta biljka koja ima široku geografsku rasprostranjenost i raste pod različitim klimatskim uvjetima (Ramadan i Oraby, 2016). Pripada porodici pomoćnica i koristi se u ljudskoj prehrani, industrijskoj peradi, te kao stočna hrana (Gugić i sur., 2014). Jedan je od najbitnijih svjetskih usjeva koji se pronalazi u obliku puno prerađenih proizvoda te je promatran iz nekoliko zdravstvenih područja, u rasponu od nedohrane, sigurnosti hrane i sprječavanja bolesti pa sve do asocijacije i vezanja sa nezdravim stilom života i pretjerivanjem, uključujući pretilost i bolesti poput dijabetesa i kardiovaskularnih bolesti (Furrer i sur., 2017).

Kultivirani krumpir (*Solanum tuberosum* L.) podrijetlom je iz zapadnog dijela Južne Amerike, točnije predjela Anda gdje postoji preko 4000 sorti zavičajnog krumpira. Procjenjuje se da se na tom području krumpir uzgaja barem od 5000. godine prije Krista kao izvor hrane za ljude. Danas je četvrta najvažnija kultura na svijetu nakon riže, pšenice i kukuruza, s tim da više od milijardu ljudi širom svijeta jede krumpir kao dio njihove prehrane na redovnoj bazi. U nastojanjima da se smanji vrijeme procesa pripreme hrane, razvila se proizvodnja minimalno prerađenog krumpira, tj. krumpira koji je oguljen, narezan i zapakiran te kao takav spreman za uporabu u domaćinstvu i u ugostiteljstvu. Minimalno procesirani krumpir često se primjenjuje za pripremu prženih krumpira. Godišnja proizvodnja prelazi 300 milijuna tona u preko 100 zemalja. Prema podacima FAOSTAT-a (2019) za 2017. godinu u svijetu je proizvedeno 388,2 milijuna tona gomolja krumpira. Najveći svjetski proizvođač je bila Kina sa 99 147 000 t, a slijede je Indija, Rusija, Ukrajina i SAD. Globalno se mijenjaju trendovi u uzgoju i potrošnji krumpira. Osim tradicionalno u predjelu Europe i Amerike došlo je do dramatičnog porasta u proizvodnji i potrošnji krumpira u Aziji i Africi od 1990. Predviđa se da će globalno stanovništvo koje raste i u veličini i u bogatstvu zahtijevati proizvodnju 70% više hrane nego danas do 2050. U tom kontekstu, uloga krumpira u globalnoj će prehrani postajati sve kritičnija.

2.1.1. Kemijski sastav krumpira

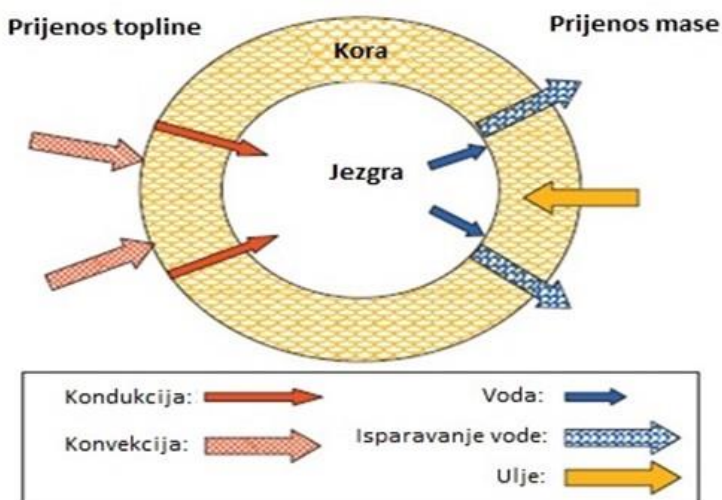
Gomolj krumpira kao glavni dio same biljke, izvrstan je izvor ugljikohidrata, proteina i vitamina. Škrob je dominantni ugljikohidrat u krumpiru (30,4% sirove mase) i služi kao energetska rezerva za biljku (Ramadan i Oraby, 2016). Pakiran je u granulama koje obično sadrže amilozu i amilopektin u omjeru 1:3. Nakon termičke obrade hlađenjem nakon nekog vremena dolazi do retrogradacije prilikom čega je ta retrogradacija veća za krumpir sa višim udjelom amiloze u škrobu u usporedbi s onim s više amilopektina. Naime, retrogradacijom se škrob pretvara u kristalni oblik čime postaje otporan na probavne enzime. Isto tako, viši udio amiloze u škrobu omogućuje i smanjen prodor ulja te je zato ta vrsta krumpira omiljena u proizvodnji grickalica kako bi se smanjio unos masti kod potrošača.

U usporedbi sa ostalim povrćem, krumpir se obično ne smatra dobrim prehrambenim izvorom proteina zbog niskog ukupnog udjela od svega 1 do 1,5% u svježoj masi gomolja. Međutim, ono što odlikuje proteine krumpira je visoka biološka vrijednost (BV), s BV od 90-100 u usporedbi s jajem (100), sojom (84) i grahom (73) (Camire i sur., 2009).

Lipidi čine u prosjeku svega 0,1 - 0,5% ukupnog sastava sirove mase krumpira. Većina lipida se nalazi u prostoru između kore i vaskularnog prstena krumpira, tako da ukoliko se kora deblje oguli vrijednosti su još i manje. Ukupni lipidi sadrže udjelom najviše fosfolipida, čak 47% te gliko i galaktolipida (22%) koji su strukturni elementi bioloških membrana. Ostatak čine neutralni lipidi poput acilglicerola i slobodnih masnih kiselina (Ramadani i Oraby, 2016). Krumpir sadrži i vitamine i minerale među kojima valja istaknuti vitamin C ($0,20 \text{ mg g}^{-1}$), vitamin B6 ($2,5 \mu\text{g g}^{-1}$), kalij ($5,64 \text{ mg g}^{-1}$), fosfor ($0,30\text{-}0,60 \text{ mg g}^{-1}$) i kalcij ($0,06\text{-}0,18 \text{ mg g}^{-1}$). Navedene vrijednosti mikronutrijenata se odnose na sirovu masu gomolja krumpira. Zanimljivo je da u usporedbi s drugim uobičajenim škrobnim namirnicama poput kuhane tjestenine ili smeđe riže, posluživanje krumpira (s kožom) sadrži manje energije i ugljikohidrata, a više vlakana, željeza, vitamina C, folata i vitamina B6.

2.1.2. Prženje

Prženje je proces uranjanja hrane u vruće ulje pri temperaturama između 130°C i 190°C, ali najčešće je to u rasponu između 170°C i 190°C. To je složen proces koji uključuje istodobni prijenos topline i mase što rezultira protokom vodene pare (mjehurića) i ulja koje predstavlja medij za prijenos topline, u suprotnom smjeru kao što je prikazano na slici 1. Količina apsorbiranog ulja u namirnicu ovisi o vremenu i temperaturi prženja, upotrebljenom ulju u kojem se prži, te površini namirnice koja se prži. Visoke temperature ulja za prženje dovode do isparavanja vode na površini hrane, a uslijed isparavanja, voda smještena u vanjskim slojevima hrane premješta se u okolno ulje zbog čega dolazi do površinskog sušenja i stvaranja kore. Uz to, ulje se apsorbira u hranu zamjenjujući dio vode koja je izašla. Primjenom prženja dobiva se namirnica dobrih senzorskih svojstava sa hrskavim vanjskim dijelom te sočnom i aromatičnom unutrašnjosti.



Slika 1. Izmjena vode i ulja prilikom prženja hrane (Bouchon, 2009).

Prženje kao postupak se uobičajno koristi za proizvodnju hrane koja ima jedinstvene senzorske karakteristike s obzirom na boju, hrskavost i okus. To su primjerice proizvodi od krumpira poput čipsa i prženog krumpira. Glavni nedostatak ove kulinarske metode i pripremljenih namirnica je izuzetno visok udio ulja u prženoj hrani kao i sastav apsorbiranog ulja, odnosno loš nutritivni profil pržene hrane (Furrer i sur., 2017). Naime, ulja su nestabilna

pri visokim temperaturama, te prženjem može doći do oksidacije masnoća, smanjenja udjela nezasićenih masnih kiselina i povećanog udjela slobodnih masnih kiselina kao i nastanka potencijalno karcinogenih spojeva (Yildirim i sur., 2015).

2.2. Suncokretovo ulje

Suncokret (*Helianthus annuus* L.) je jedna od najznačajnijih kultura za proizvodnju kvalitetnoga jestivoga ulja u cijelome svijetu. U Republici Hrvatskoj upravo je suncokretovo ulje najzastupljenije ulje, a potom slijede ulja dobivena preradom uljane repice, soje, masline i buče. Suncokretovo ulje ima važnu ulogu u prehrani ljudi zbog svoje visoke energetske i biološke vrijednosti (Krizmanić i sur., 2013). Standardno suncokretovo ulje ima visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina, oleinske (18:1) i linolne (18:2) te manju zastupljenost zasićenih, palmitinske (16:0) i stearinske (18:0). Prema identifikacijskim zahtjevima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (2019) standardno ulje suncokreta sadrži u rasponu 14 - 39,4% oleinske kiseline, 48,3 - 74% linolne, 5 - 7,6% palmitinske, 2,7 - 6,5% stearinske te druge više masne kiseline poput npr. miristinske, arahidinske i behenske koje sadrži u tragovima.

2.3. Primjena jestivih premaza za smanjenje apsorpcije ulja i poboljšanje profila masnih kiselina u proizvodima od krumpira

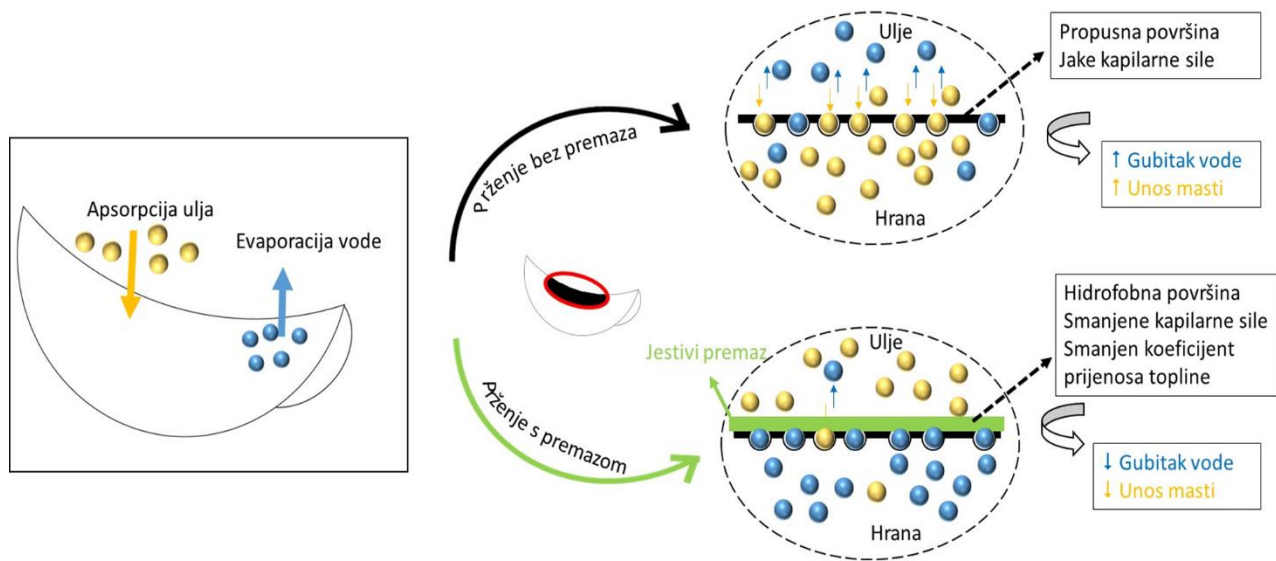
Poboljšanje sastava masnih kiselina prerađenih krumpirovih proizvoda je moguće poboljšanjem hranjive kvalitete masti i ulja na način da se eliminiraju trans masti i da se smanji broj zasićenih masnih kiselina u skladu s preporukama prehrambenih smjernica. Drugi pristup je tehnologija uranjanja krumpira u hidrokolojne otopine, odnosno premazivanje (oblaganje) jestivim filmom prilikom čega dolazi do smanjenja apsorpcije ulja. Tijekom tradicionalnog uranjanja krumpira u ulje, razina masti se povećava većim omjerom površine i volumena, nižom temperaturom prženja, ovisno o sorti krumpira, zrelosti te također niskom sadržaju suhe tvari i povećanom udjelu vode (Furrer i sur., 2017).

2.3.1. Jestivi filmovi i njihova primjena

Jestivi filmovi definiraju se kao tanki slojevi jestivih polimernih materijala koji se nanose na površinu hrane kao dodatak ili kao zaštita, a potrošač ih može konzumirati direktno s hranom kao cjeloviti prehrambeni proizvod (Saha i sur., 2014). Materijali koji se koriste za izradu jestivih filmova moraju imati dobra mehanička, organoleptička i zaštitna svojstva. Od mehaničkih svojstava valja istaknuti čvrstoću, fleksibilnost i otpornost na temperaturne promjene (Galić, 2009). Jestivi površinski slojevi često pružaju presudan značaj kao sredstvo za kontrolu stabilnosti i kvalitete mnogih prehrambenih proizvoda. Predstavljaju dopunsko, a ponekad i neophodno sredstvo za kontrolu fizioloških, mikrobioloških i fizikalno-kemijskih promjena u hrani proizvoda. Postoje mnoge potencijalne upotrebe jestivih filmova (npr. zaštita sušenog voća, mesa i ribe, kontrola unutarnjeg prijenosa vlage u pizzama, tortama i sl.) koje se temelje na njihovim različitim svojstvima (Guilbert i sur., 1995).

Proteklih desetljeća, jestivi premazi uspješno se koriste kao alat za smanjenje unosa masti u prženim prehrambenim proizvodima. Hidrokolooidni premazi mogu smanjiti prekomjernu apsorpciju ulja zbog svojih zanimljivih termogelirajućih svojstava, a istovremeno su nevidljivi i nemaju negativan utjecaj na senzorska svojstva pržene hrane (Kurek i sur., 2017). Čak štoviše, prženi proizvodi ne samo da imaju niži sadržaj masti s poboljšanim hranjivim vrijednostima, već se odlikuju i sa većom hrskavošću i boljim okusom (Kulp, 1990).

Princip djelovanja je slijedeći: jestivi premaz čini zaštitni sloj na površini krumpira smanjujući gubitak vode i mijenjajući površinsku strukturu. Tijekom prženja može stvoriti krhku i čvrću površinu s manje praznina, što sprečava gubitak vode s manje porozne površine (Slika 2). Na taj se način održava odgovarajuća vlaga u uzorku i smanjuje se propusnost površine tako da voda ne može biti zamijenjena uljem (Funami i sur., 1999). Također, jestivi premaz pridonosi smanjenom koeficijentu prijenosa topline. Rezultat su prženi krumpiri sa hrskavom opnom i sredinom odgovarajuće vlažnosti, smanjenog udjela masti i poboljšanog nutritivnog profila (Slika 3).



Slika 2. Shema koja prikazuje mehanizam smanjenja ulja u prženoj hrani (Kurek i sur., 2017).

Primjeri komercijalno dostupnih premaza su Fry Shield™ - kalcijev pektinat koji se primjenjuje za smanjenje unosa masti tijekom prženja ribe, krumpira i ostalog povrća, te Spray gum™ - kalcijev acetat koji sprječava tamnjenje krumpira tijekom prženja.



Slika 3. Shema koja prikazuje upotrebu jestivog premaza tijekom prženja (Kurek i sur., 2017).

2.3.2. Podjela jestivih filmova i materijali koji se koriste za njihovu izradu

Jestivi filmovi i premazi su podijeljeni s obzirom na materijale od kojih se izrađuju odnosno prema molekularnoj strukturi tvari koje stvaraju umreženi matriks na polisaharide, proteine, gume, lipide i kompozite. Detaljna podjela dana je u Tablici 1. Polimerni matriks se često mora modificirati plastifikatorima i emulzifikatorima kako bi mu se poboljšala mehanička svojstva i kompatibilnost kompozitnih materijala. Često se dodaju i drugi aditivi sa ciljem poboljšanja nutritivnih svojstava ili funkcionalne vrijednosti proizvoda, kao što su antioksidansi, antimikrobne tvari i slično.

U svrhu primjene za smanjenje apsorpcije masti najpoželjniji su hidrokoloidi sa termogelirajućim svojstvima, i to derivati celuloze kao što je karboksimetil celuloza (CMC). To je polimer topljiv u vodi, a sastoji se od linearnih β -(1→4) vezanih glikana. Nanosi se u tankom jednoličnom sloju stvarajući zaštitni gel, odnosno uljnu barijeru zagrijavanjem iznad 60°C. Nanešen u tankom jednoličnom sloju, gel koji nastaje zagrijavanjem iznad 60°C se otapa kada uzorak dostigne temperaturu okoline jer je termogelacija reverzibilni process (Spanou i Giannouli, 2013). CMC premazi pokazali su se učinkovitima u smanjenju unosa ulja za 21,2% bez utjecaja na senzorska svojstva proizvoda (Angor, 2016).

Pektin (PEC) je polimer koji se sastoji od D-galakturonske kiseline, a uglavnom se dobiva iz citrusnog voća. U prisutstvu kalcijevih kationa (Ca^{2+}) lako formira filmogene strukture (Hua i sur., 2015). U znanstvenoj literaturi je zabilježeno da primjenjen na prženom krumpiru, pektin može značajno smanjiti apsorpciju masti (Daraei Garmakhany i sur., 2014). Al Asmar i sur. (2018) su pokazali da premaz na bazi pektina smanjuje formiranje akrilamida u prženom krumpiru za 48%.

Guma arabika (GA) je prirodni polisaharid koji karakteriziraju jedinstvena svojstva visoke topljivosti, komercijalne dostupnosti, najmanje viskoznosti među gumama, dobrog stvaranja filma, emulzifikacije, netoksičnost i biokompatibilnost (Paladugu i Gunasekaran, 2017). Dobiva se iz afričkih stablašica *Acacia Senegal* i *Acacia Seyal*. Mousa (2018) je u svom istraživanju pokazao da se tretiranjem krumpira gumom arabikom sa prirodnim antioksidansima (crni papar, čili, kumin, kurkuma i korijander) uspješno smanjuje udio masti i formiranje akrilamida u prženom krumpiru.

Oksidacija biljnog ulja predstavlja veliki problem kod pržene hrane i hrane bogate mastima. Obogaćivanje ulja antioksidansima može također poboljšati prehrambenu i funkcionalnu kvalitetu ulja (Patel i sur., 2014), no antioksidativni učinak uvelike ovisi o stupnju zasićenosti ulja te općenito o kemijskom sastavu ulja i o sastavu hrane koja se prži. Antioksidansi se dodaju i sa ciljem smanjenja udjela akrilamida u prženoj hrani (Jin i sur., 2013). Široku primjenu u prehrambenoj industriji našli su sintetski antioksidansi poput butiliranog hidroksitoluena (BHT) i butiliranog hidroksianisola (BHA), no vođeni trendom zdravog hranjenja i prirodnosti proizvoda sve je češća primjena prirodnih antioksidansa. U ovu kategoriju spadaju ekstrakti biljaka i začina. Prirodni ekstrakti izolirani iz mediteranskih biljaka koji ostaju kao otpad prehrambene industrije, smatraju se jeftinom sirovinom i dobrim izvorom visoko vrijednih fenolnih spojeva.

Ekstrakt lista masline (*Olea europaea*) u posljednjih nekoliko godina sve više koristi u medicini, u prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji, kozmetičkim proizvodima i sl. Od aktivnih tvari, list masline sadrži visok udio fenolnih spojeva različite strukture, od kojih je najznačajniji oleuropein, spoj iz skupine sekoiridoida, flavonoidi (apigenin, kamferol, luteolin), te neki drugi fenolni spojevi (kafeinska kiselina, tirosol, hidroksitirosol). Postoje i primjeri znanstvenih istraživanja gdje se ekstrakt lista masline dodaje u ulje za prženje kako bi se poboljšala stabilnost i antioksidacijska svojstva ulja (Talhaoui i sur., 2015). U svojoj studiji, Chiou i sur. (2007) su pokazali da su dodatkom ekstrakta lista masline bogatog polifenolima u uzorcima prženog krumpira pronađeni fenoli kao oleuropein, a ulje nakon prženja je također sadržavalo neoksidirane ostatke polifenola. Time se poboljšala oksidativna stabilnost ulja, ali i nutritivni profil proizvedenog krumpira.

Tablica 1. Materijali za izradu jestivih filmova i premaza (Galić, 2009).

FUNKCIJA	MATERIJALI	
<i>Materijali za izradu filmova</i>	PROTEINI	Kolagen, želatina, kazein, proteini sirutke, zein, pšenični gluten, proteini bjelanjka
	POLISAHARIDI	Škrob, modificirani škrob, modificirana celuloza (karboksimetil celuloza, metil-celuloza, hidroksipropil celuloza, hidroksipropil-metil celuloza), alginat, karagenan, pektin, pululan, kitozan, gelan guma, ksantan guma
	VOSKOVI, LIPIDI	Voskovi (pčelinji vosak, parafin, karnauba vosak), smole (šelak), acetogliceridi
<i>Plastifikatori (omekšavala)</i>	Glicerin, propilen glikol, sorbitol, saharoza, polietilen glikol, kukuruzni sirup, voda	
<i>Funkcionalni aditivi</i>	Antioksidansi, antimikrobne tvari, nutrijenti, nutraceutici, tvari okusa i boje	
<i>Ostali aditivi</i>	Emulgatori (lecithin), tekuće emulzije (jestivi voskovi, masne kiseline)	

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

Istraživanje je provedeno na uzorcima ulja ekstrahiranih iz uzoraka prženog krumpira (*Solanum tuberosum* L.) sorte Lady Claire uzgojenom u Hrvatskoj. Uzorci ulja su prikupljeni nakon provedene Soxhlet ekstrakcije i kao takvi upotrebljeni za određivanje sastava masnih kiselina. Korišteni su uzorci prikupljeni iz krumpira prženog u suncokretovom ulju (Zvijezda d.o.o., Zagreb, Hrvatska). Svježe ulje korišteno je za analizu sastava ulja. Uzorci krumpira premazani su slijedećim otopinama: pektin (PEC), guma arabika (GA), karboksimetil-celuloza (CMC) sa dodatkom ekstrakta lista masline (E) ili natrijevog askorbata (NA). Iste oznake korištene su ovom radu. Analizirane su dvije serije uzoraka. Prvu seriju predstavlja krumpir pržen neposredno nakon potapanja u otopinu hidrokoloida, a drugu seriju krumpir uranjan, pakiran u vakuumu i skladišten 7 dana pri 10 °C u hladnjaku. Kontrolni uzorak je krumpir bez jestivog filma.

Komercijalno dostupni natrijev klorid (NaCl) (Kemika, Zagreb, Hrvatska), izooktan (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen, Njemačka), kalijev hidroksid (KOH) (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen, Njemačka), natrijev hidrogensulfat (NaHSO₄) (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen, Njemačka) i metanol (Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen, Njemačka) su korišteni za analizu sastava masnih kiselina.

3.2. Određivanje sastava masnih kiselina

Sastav masnih kiselina u uzorcima ulja dobivenih prethodnom ekstrakcijom po Soxhletu određen je pomoću plinske kromatografije. Prije analize potrebno je prevesti masne kiseline u njihove metilne estere.

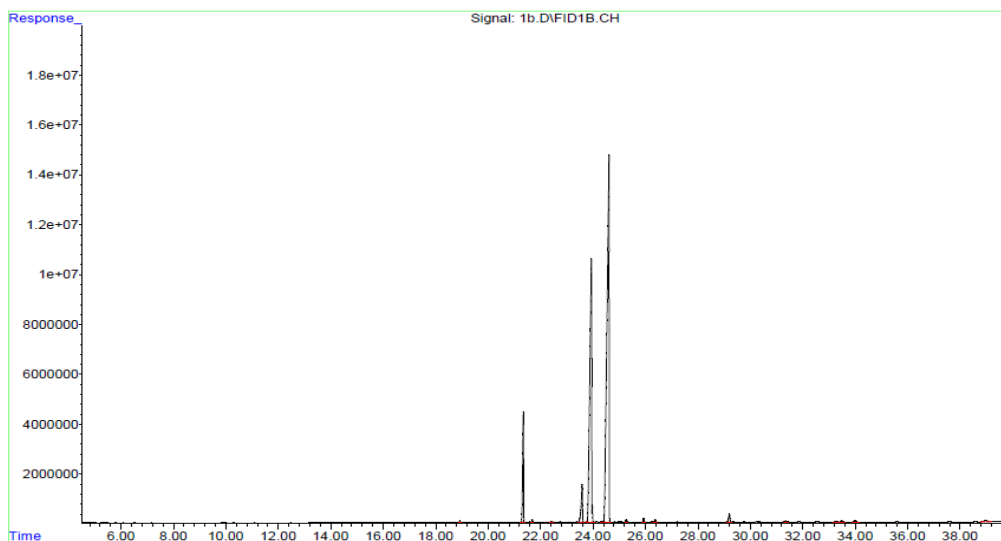
Priprema metilnih estera masnih kiselina

Za prevođenje masnih kiselina u metilne estere korištena je standardna metoda transesterifikacije (HRN EN ISO 5509:2004) pomoću metanolne otopine KOH. U staklenu epruvetu volumena 10 mL s čepom odvaži se 0,1 g uzorka ulja i otopi u 2 mL izooktana u epruveti volumena 10 mL s čepom. Nakon toga se u epruvetu doda 100 µL metanolne otopine

KOH ($c=2 \text{ mol L}^{-1}$) i snažno protrese 1 minutu. Ostavi se na sobnoj temperaturi da reagira te se nakon 2 minute doda još 2 mL otopine NaCl-a uz ponovno kratko protresanje. Nakon završetka reakcije potrebno je izdvojiti izooktanski sloj u koji se potom doda 1 g natrijeva hidrogensulfata (bezvodnog) kako bi se uklonili mogući ostaci vode. Smjesa se protrese, te se gornji dio koji predstavlja bistru otopinu prebaci u vijalu. Tako pripremljeni uzorci injektiraju se zatim u plinski kromatograf.

Analiza metilnih estera plinskom kromatografijom

Pripremljeni metilni esteri analizirani su prema normi HR EN ISO 5508:1999 na plinskom kromatografu Agilent Technologies 6890N Network GC System (Santa Clara, SAD) opremljen plameno – ionizacijskim detektorom (FID). Metilni esteri razdvojeni su na DB-23 kapilarnoj koloni (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm) s cijanopropil-silikonom kao stacionarnom fazom (Agilent, Santa Clara, SAD). Helij je korišten kao plin nosioc s protokom od $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Temperatura injektora je 250°C , a temperatura detektora 280°C . Temperatura pećnice je programirana da raste $7^\circ\text{C/ min}^{-1}$ od 60°C do konačne temperature od 220°C na kojoj se zadržavala još 17 min. Split omjer bio je postavljen na 30:1. Za određivanje kvantitativnog sastava masnih kiselina korištena je kompjuterski odabrana metoda normizacije površine. Na kromatografu je na taj način uz retencijsko vrijeme i površine ispod pika, zabilježen i udjel pojedine masne kiseline. Masne kiseline u ispitivanim uzorcima identificirane su na osnovu retencijskih vremena metilnih estera. Primjer signala nastalog uz korištenje plinskog kromatografa dan je na Slici 4.



Slika 4. Primjer signala nastalog uz korištenje plinskog kromatografa.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Udio masnih kiselina u suncokretovom ulju korištenom za prženje krumpira dan je u Tablici 2. Glavne masne kiseline u svježem ulju su nezasićene linolna (53,49%) i oleinska kiselina (35,41%), a slijede ju zasićene, palmitinska (6,18%) i stearinska (3,22%). Uočene su i manje količine (manje od 1%) palmitoleinske (0,10%), arahidske (0,24%), gadoleinske (0,19%), behenske (0,73%), te lignocerinske kiseline (0,25%). Pronađena je i zanemariva količina miristinske i margarinske (heptadekanske) kiseline. Slični sastav suncokretovog ulja dan je u znanstvenoj literaturi (Romero i sur., 2000). Promatrajući sastav masnih kiselina kao jedan od zahtjeva kvalitete za ulja biljnog podrijetla u suncokretovom ulju, dobiveni rezultati su unutar raspona prema identifikacijskim zahtjevima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (2019).

Tablica 2. Udio masnih kiselina (%) u uzorcima suncokretovog ulja za pečenje krumpira.

	Masna kiselina	Udio* (%)
C14:0	miristinska (tetradekadska)	0,07
C16:0	palmitinska (heksadekadska)	6,17
C16:1	palmitoleinska	0,1
C17:0	heptadekanska	0,04
C18:0	stearinska (oktadekanska)	3,22
C18:1c	oleinska	35,41
C18:2c	linolna	53,48
C18:3n3	α -linolenska	0,08
C20:0	arahidska (eikosanoidna)	0,24
C20:1	gadoleinska	0,19
C22:0	behenska (dokosanoidna)	0,73
C24:0	lignocerinska	0,25

* srednja vrijednost 2 mjerenja

Sastav masnih kiselina u sirovom krumpiru (Tablica 3) sličan je rezultatima pronađenima u znanstvenoj literaturi (Manzano i sur., 2012; Popović-Djordjević i sur., 2018). Razlike u udjelima se pripisuju različitoj vrsti krumpira. Najveći udio masnih kiselina čini linolenska kiselina (26,15%).

U prženom krumpiru dolazi do promjena u sastavu ulja. Minimalne razlike vidljive su kod uzoraka prženih neposredno nakon premazivanja i kod uzoraka prženih nakon 7 dana (Tablica 4). Općenito, u prženom krumpiru pojavljuju se neke masne kiseline koje nisu prirodno prisutne u sirovom krumpiru. To su C14:0, C16:1, C20:0, C20:1, C22:0, C24:0, te C18:2t. Prisutstvo navedenih masnih kiselina u malim količinama pripisuje se suncokretovom ulju koje se tijekom prženja upije u krumpir. Pojava trans oblika linolne kiseline (C18:2t) negativno utječe na nutritivni profil prženog krumpira, a nastaje pri visokim temperaturama hidrogenacijom. Također dolazi do povećanja udjela C16:0, C18:0, C18:2c, te smanjenja C17:0, C18:3n3 te C22:2. U prženom krumpiru nisu detektirane C18:2, te C18:3n6, vjerojatno kao posljedica njihove degradacije. Većina masnih kiselina prisutnih u kontrolnom prženom uzorku (uzorak bez premaza) detektirana je i u uzorcima s premazom u sličnim udjelima (nema statistički značajne razlike). Iako su prethodne analize ove studije pokazale smanjenje udjela masti u uzorcima prženog krumpira s različitim premazima (rezultati nisu prikazani), prisutnost premaza sa ekstraktom lista masline ili natrijevog askorbata nije značajno utjecala na sastav ulja. Također nisu uočene značajnije razlike među premazanim uzorcima. Slična opažanja su dobivena u studiji Kizito i suradnika (2017). Autori su prijetili da tretiranjem krumpira otopinom CMC-a nije došlo do značajne redukcije u udjelu slobodnih masnih kiselina, peroksidnog broja i stupnja oksidacije masti.

U prženim uzorcima sa premazom, povećan je udio C18:2n3 (0,18%, 0,19% i 0,20% za CMC+E, GA+NA i CMC+NA) u odnosu na kontrolni uzorak (0,15%). Ipak udio linolenske kiseline ostaje značajno manji u odnosu na njezin udio u sirovom krumpiru (26,15%). Udio C20:1, podrijetlom iz ulja za pečenje, u uzorcima sa premazom je viši u odnosu na kontrolni uzorak (0,18%), sa značajnom razlikom kod uzorka krumpira sa pektinom i ekstraktom lista masline (0,20%), te gumom arabikom i ekstraktom lista masline (0,28%) (Tablica 3).

Tablica 3. Udio masnih kiselina (%) u uzorcima sirovog krumpira i krumpira sa ili bez premaza pečenog odmah nakon uranjanja u otopinu filma.

Masna kiselina	Udio* (%)						
	Sirovi krumpir	Kontrola	PEC+E	GA+E	CMC+E	GA+NA	CMC+NA
C8:0 oktanska	11,2	nd	nd	nd	Nd	0,03	nd
C14:0 miristinska	nd	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
C16:0 palmitinska	5,6	6,55	6,52	6,59	6,58	6,73	6,71
C16:1 palmitoleinska	nd	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11
C17:0 margarinska	18,99	0,05	0,05	0,08	0,05	nd	0,05
C18:0 stearinska	2,67	3,34	3,33	3,36	3,40	3,35	3,41
C18:1 elaidična	9,08	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:2t trans linolna	nd	33,65	33,54	33,76	33,90	33,66	33,87
C18:2 linolna	8,23	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:2c linolna	nd	54,60	54,71	54,28	54,29	54,20	54,08
C18:3n6 linolenska	12,18	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:3n3 linolenska	26,15	0,15	0,16	0,16	0,18	0,19	0,20
C20:0 arahidska	nd	0,24	0,25	0,24	0,25	0,24	0,25
C20:1 gadoleinska	nd	0,18	0,20	0,28	0,19	0,19	0,19
C22:0 behenska	nd	0,70	0,72	0,71	0,74	0,68	0,70
C22:2 dokosadienoična	5,86	0,12	0,09	0,10	Nd	0,30	0,11
C24:0 lignocerinska	nd	0,23	0,24	0,23	0,25	0,22	0,23

nd – nije detektirano

* srednja vrijednost 2 mjerenja

PEC+E: pektin sa ekstraktom lista masline, GA+E: guma arabika sa ekstraktom lista masline, CMC+E: karboksimetil celuloza sa ekstraktom lista masline, GA+NA: guma arabika s natrijevim askorbatom, CMC+NA: karboksimetil celuloza s natrijevim askorbatom.

Tablica 4. Udio masnih kiselina (%) u uzorcima sirovog krumpira i krumpira sa ili bez premaza pečenog nakon 7 dana skladištenja.

Masna kiselina	Udio* (%)					
	Kontrola	PEC+E	GA+E	CMC+E	GA+NA	CMC+NA
C8:0 oktanska	nd	0,08	nd	Nd	nd	nd
C13:0 tridekanoična	nd	0,08	nd	Nd	nd	nd
C14:0 miristinska	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
C15:1 pentadekanoična	nd	0,15	0,15	0,05	0,54	
C16:0 palmitinska	6,55	6,94	6,61	6,51	6,40	6,42
C16:1 palmitoleinska	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11
C17:0 margarinska	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04
C18:0 stearinska	3,42	3,64	3,46	3,40	3,33	3,36
C18:1 elaidična	35,90	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:2t trans linolna	nd	37,65	36,08	35,62	35,08	35,25
C18:2 linolna	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:2c linolna	52,20	49,38	51,81	52,49	52,66	53,13
C18:3n6 linolenska	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
C18:3n3 linolenska	0,19	0,16	0,15	0,21	0,15	0,16
C20:0 arahidska	0,26	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25
C20:1 gadoleinska	0,20	0,30	0,20	0,20	0,19	0,19
C22:0 behenska	0,78	0,83	0,79	0,77	0,74	0,75
C22:2 dokosadienoična	nd	nd	nd	Nd	0,19	nd
C24:0 lignocerinska	0,26	0,28	0,27	0,26	0,25	0,25

nd – nije detektirano

* srednja vrijednost 2 mjerenja

PEC+E: pektin sa ekstraktom lista masline, GA+E: guma arabika sa ekstraktom lista masline, CMC+E: karboksimetil celuloza sa ekstraktom lista masline, GA+NA: guma arabika s natrijevim askorbatom, CMC+NA: karboksimetil celuloza s natrijevim askorbatom.

U Tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja uzoraka krumpira prženog nakon 7 dana skladištenja u vakuumu pri 8°C. Udio ulja sličan je uzorcima iz prve serije (prženih na dan premazivanja). Razlike su uočene u većem udjelu oleinske i behenske kiseline, te nižem udjelu linolne kiseline kod skladištenih uzoraka. Značajnih razlika među uzorcima s različitim premazima nema. Kod ovih uzoraka također dolazi do stvaranja trans linolne kiseline. Uspoređujući seriju 1 i seriju 2 (uzorci prženi isti dan i nakon 7 dana), najveća se razlika u sastavu masnih kiselina uočava kod krumpira gdje se kao jestivi film koristila kombinacija pektina i ekstrakta lista masline. Naime, koristeći taj premaz za krumpire pržene nakon tjedan dana bilježi se porast od 4,1% trans linolne kiseline (C18:2t) te ujedno pad cis linolne (C18:2c) za otprilike 5,3% ukupnog sastava.

5. ZAKLJUČAK

- Ukupni udjeli masnih kiselina u netretiranom sirovom krumpiru i primjenjenom ulju u skladu su sa literaturnim navodima i pravilnicima.
- Iako se udio apsorbirane masti u ispitivanim uzorcima sa pektinom, gumom arabikom i karboksimetilcelulozom smanjio u odnosu na kontrolni uzorak bez jestivog filma, sastav masnih kiselina nije se poboljšao.
- U prženom krumpiru došlo je do promjena u sastavu analiziranog ulja.
- Male razlike u sastavu ulja su uočene s obzirom na period skladištenja tretiranog krumpira prije prženja.
- Prženjem se stvara trans oblik linolne kiseline koji negativno utječe na nutritivni profil prženog krumpira.
- Dodatak antioksidansa (ekstrakt lista masline i natrijev askorbat) nisu značajno utjecali na poboljšanje profila masnih kiselina u prženom krumpiru.
- Među ispitanim tretmanima, premaz od pektina sa ekstraktom lista masline pokazao se kao najpoželjniji.

6. POPIS LITERATURE

Al-Asmar, A., Naviglio, D., Giosafatto, C. V. L., Mariniello, L. (2018) Hydrocolloid-based coatings are effective at reducing acrylamide and oil content of french fries. *Coatings* **8**: 1-13.

Angor, M. M. (2016) Reducing fat content of fried potato pellet chips using carboxymethyl cellulose and soy protein isolate solutions as coating films. *Journal of Agricultural Science* **8**(3): 168-168.

Bouchon, P. (2009) Understanding Oil Absorption During Deep-Fat Frying. *Advances in Food and Nutrition Research* **57**: 209–234.

Camire, M. E., Kubow, S., Donnelly, D. J. (2009) Potatoes and human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **49**(10): 823 – 840.

Chiou, A., Salta, F. N., Kalogeropoulos, N., Mylona, A., Ntalla, I., Andrikopoulos, N. K. (2007) Retention and distribution of polyphenols after pan-frying of French fries in oils enriched with olive leaf extract. *Journal of Food Science* **72**(8): S574-84.

Daraei Garmakhany, A., Mirzaei, H. O., Maghsudlo, Y., Kashaninejad, M., Jafari, S. M. (2014) Production of low fat french-fries with single and multilayer hydrocolloid coatings. *Journal of Food Science and Technology* **51**(7): 1334-1341.

FAOSTAT (2017) Food and Agriculture Organization of the United Nations, <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>> Pristupljeno 25. srpnja 2019.

Funami, T., Funami, M., Tawada, T., Nakao, Y. (1999) Decreasing oil uptake of doughnuts during deep-fat frying using curdlan. *Journal of Food Science* **64**(5): 8883-8888.

Furrer, A. N., Chegeni, M., & Ferruzzi, M. G. (2017) Impact of potato processing on nutrients, phytochemicals, and human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **58**(1): 146–168.

Galić, K. (2009) Edible films in the food industry. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* **4**: 23-31.

Gugić, J., Zrakić, M., Tomić, M., Šuste, M., Grgić, I., Franjkić, D. (2014) Stanje i tendencije proizvodnje i potrošnje krumpira u Republici Hrvatskoj. Zbornik radova. 49. hrvatski i 9. međunarodni simpozij agronoma. Poljoprivredni fakultet. 135-139.

Guilbert, S., Gontard, N., Gorris, L. G. M. (1996) Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Food Science and Technology* **29**: 10-17.

HR EN ISO 5508:1999, Životinjske i biljne masti i ulja -- Analiza metilnih estera masnih kiselina plinskom kromatografijom.

HRN EN ISO 5509:2004, Životinjske i biljne masti i ulja - Priprema metilnih estera masnih kiselina.

Hua, X., Wang, K., Yang, R., Kang, J., Yang, H. (2015). Edible coatings from sunflower head pectin to reduce lipid uptake in fried potato chips. *Food Science and Technology* **62**: 1220-1225.

Jin, C., Wu, X., Zhang Y. (2013) Relationship between antioxidants and acrylamide formation: A review. *Food Research International* **51**: 611–620.

Kizito, K. F., Abdel-Aal, M. H., Ragab, M. H., Youssef, M. M. (2017) Quality attributes of French fries as affected by different coatings, frozen storage and frying conditions. *Journal of Agricultural science and Botany* **1**(1): 18-24.

Krizmanić, M., Mijić, A., Liović, I., Sudarić, A., Sudar, R., Duvnjak, T., Krizmanić, G., Bilandžić, M. (2013) Utjecaj okoline na sadržaj ulja i sastav masnih kiselina kod novih os-hibridnih kombinacija suncokreta. *Poljoprivreda* **19**(1): 41-47.

Kulp, K. (1990) Batters and breadings in food processing, 2. izd., American Association Of Cereal Chemists. str.276.

Kurek, M., Ščetar, M., Galić, K. (2017) Edible coatings minimize fat uptake in deep fat fried products: A review. *Food Hydrocolloids* **71**: 225-235.

Manzano, P., Diego, J. C., Nozal, M. J., Bernal, J. L., Bernal, J. (2012) Gas chromatography–mass spectrometry approach to study fatty acid profiles in fried potato crisps. *Journal of Food Composition and Analysis* **28**(1): 31-39.

Mousa, R. M. A. (2018) Simultaneous inhibition of acrylamide and oil uptake in deep fat fried potato strips using gum Arabic-based coating incorporated with antioxidants extracted from spices. *Food Hydrocolloids* **83**: 265-274.

Paladugu, K., Gunasekaran, K. (2017) Development of gum arabic edible coating formulation through nanotechnological approaches and their effect on physico-chemical change in tomato

(*Solanum lycopersicum* L.) fruit during storage. *International Journal of Agriculture Sciences* **9**: 3866–3870.

Patel, S., Shende, S., Arora, S., Singh, R. R. B., Rastogi, S., Kumar, A. (2014) Antioxidant potential of herbs and spices during deep frying of ghee. *International Journal of Dairy Technology* **67**: 365-372.

Popović-Djordjević, J., Brocic, Z., Petronijevic, R., Kostić, A.Ž. (2018) Insight into fatty acids profile of variety 'desiree' potato tubers. Zbornik radova: Kongres: Physical chemistry 2018 - 6th workshop: specific methods for food safety and quality, PB4:96-99.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (2019) *Narodne novine* **11**, (Zagreb NN (11/2019)).

Ramadan, M. F., Oraby H. F. (2016) Fatty acids acids and bioactive bioactive lipids lipids of potato potato cultivarscultivars: An overview. *Journal of Oleo Science* **65**: 459-470.

Saha, A., Gupta, R. K., Tyagi, J. K. (2014) Effects of edible coatings on the shelf life and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers during storage. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **6**: 802-809.

Spanou, A., Giannouli, P. (2013) Extend of self-life of potato round slices with edible coating, green tea and ascorbic acid. *International Journal of Nutrition and Food Engineering* **7**: 591-595.

Talhaoui, N., Taamalli, A., Gómez-Caravaca, A.M., Fernández-Gutiérrez, A., Segura-Carretero, A. (2015) Phenolic compounds in olive leaves: Analytical determination, biotic and abiotic influence, and health benefits. *Food Research International* **77**: 92-108.

Yildirim, E., Toker Ö. S., Karaman S., Kayacier A., Doğan M. (2015) Investigation of fatty acid composition and trans fatty acid formation in extracted oils from French-fried potatoes and classification of samples using chemometric approaches. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* **39**: 80-90.

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.

Petra Trojić

ime i prezime studenta