

Laboratorijska destilacija hlapljivih komponenti biljnih ulja

Marić, Kristina

Master's thesis / Diplomski 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:159:057839>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

Kristina Marić

935/PI

**LABORATORIJSKA
DESTILACIJA HLAPLJIVIH
KOMPONENTI BILJNIH ULJA**

Rad je izrađen u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Klare Kraljić te uz pomoć prof. dr.sc. Dubravke Škevin i doc. dr. sc. Marka Obranovića. Diplomski rad je izrađen u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Od nusproizvoda u preradi žitarica i uljarica do funkcionalne hrane primjenom inovativnih procesa“ (IP-2016-06-3789).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

LABORATORIJSKA DESTILACIJA HLAPLJIVIH KOMPONENTI BILJNIH ULJA

Kristina Marić, 935/PI

Sažetak: U ovom radu provedena su istraživanja na repičinom ulju pri čemu se pratio utjecaj destilacije hlapljivih komponenti na kvalitetu ulja. Cilj ovog rada bio je projektiranje aparature za destilaciju i definiranje procedure provođenja destilacije koja se provodi u posljednjem koraku rafinacije. Definiranu proceduru smo primjenjivali pri različitim uvjetima na uzorke repičinog ulja i istraživali koji parametri imaju bolji utjecaj na ulje. Nakon provedenih procesa destilacije pri različitim uvjetima određen je sastav masnih kiselina i praćene su hidrolitičke i oksidacijske promjene određivanjem peroksidnog broja, anisidinskog broja, apsorbancije u UV području te udjela slobodnih masnih kiselina. Iz rezultata dolazimo do zaključka da se naglasak treba staviti na kraće vrijeme deodorizacije jer uslijed djelovanja visokim temperaturama duži vremenski period dolazi do oksidacijskih promjena u uzorcima.

Ključne riječi: destilacija, hlapljive komponente, deodorizacija, oksidacijska stabilnost

Rad sadrži: 49 stranica, 19 slika, 5 tablica, 35 literaturnih navoda, 1 prilog

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: *doc. dr. sc. Klara Kraljić*

Pomoć pri izradi: *prof. dr.sc. Dubravka Škevin i doc. dr. sc. Marko Obranović*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Duška Ćurić
2. doc. dr. sc. Klara Kraljić
3. prof. dr.sc. Dubravka Škevin
4. izv. prof. dr. sc. Sandra Balbino (zamjena)

Datum obrane: 17. srpnja 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Oil and Fat Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

LABORATORY DISTILLATION OF VEGETABLE OILS VOLATILE COMPONENTS

Kristina Marić, 935/PI

Abstract: In this paper research was carried out on rapeseed oil, following the effect of the distillation of volatile components on the oil quality. The goal of this paper was to design the distillation apparatus and to define the distillation procedure carried out in the last step of refining. The defined procedure was applied under different conditions on the samples of rapeseed oil, and then we conducted a research to find out which parameters have better effect on oil. After the distillation process under different conditions was carried out, the composition of fatty acids was determined and hydrolytic and oxidative changes were observed by determining the peroxide number, anisidine number, absorbance in the UV area and the free fatty acid content. From the results we come to the conclusion that the emphasis should be placed on shorter deodorization time, because due to performing high temperatures operation for a longer time, oxidative changes in the samples occur.

Keywords: distillation, volatile components, deodorization, oxidation stability

Thesis contains: 49 pages, 19 figures, 5 tables, 35 references, 1 supplement

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: *doc. dr. sc. Klara Kraljić*

Technical support and assistance: *prof. dr.sc. Dubravka Škevin i doc. dr. sc. Marko Obranović*

Reviewers:

1. prof. dr. sc. Duška Ćurić
2. doc. dr. sc. Klara Kraljić
3. prof. dr.sc. Dubravka Škevin
4. izv. prof. dr. sc. Sandra Balbino (substitute)

Thesis defended: 17 July 2019

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Biljna ulja.....	2
2.1.1. Proizvodnja biljnih ulja	3
2.1.2. Prešanje	4
2.1.3. Ekstrakcija organskim otapalima.....	6
2.2. Rafinacija	8
2.2.1. Neutralizacija.....	10
2.2.2. Bijeljenje	11
2.2.3. Vinterizacija	12
2.2.4. Povijest deodorizacije.....	13
2.2.4.1. Laboratorijska deodorizacija.....	14
2.2.4.2. Vrste deodorizacije	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Zadatak	16
3.2. Materijali.....	17
3.2.1. Uzorci.....	17
3.2.2. Materijal potreban za proces destilacije	17
3.2.3. Reagensi	17
3.3. Metode rada	18
3.3.1. Provođenje procesa destilacije na repičinom ulju	18
3.3.2. Određivanje peroksidnog broja (PB).....	18
3.3.3. Određivanje slobodnih masnih kiselina	19
3.3.4. Spektrofotometrijska analiza u UV području	19
3.3.5. Određivanje anisidinskog broja.....	20
3.3.6. Određivanje sastava masnih kiselina.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Projektiranje aparature za destilaciju	23
4.2. Opis opreme za destilaciju	29
4.3. Definiranje procedure provođenja destilacije	32

4.4. Procedura provođenja destilacije	34
5. ZAKLJUČAK.....	44
6. LITERATURA	45
7. PRILOZI.....	48
7.1. CD s videom 1,2,3,4.....	48

1. UVOD

U tehnologiji ulja i masti važan je individualan pristup svakom ulju. Da bi se očuvala kvaliteta i svojstva ulja provodi se proces rafinacije. Kroz niz koraka počevši od degumacije te procesa neutralizacije, dekoloracije, vinterizacije i deodorizacije odvija se proces rafinacije s pomoću kojega se uklanjaju sve nepoželjne tvari. Tehnološke operacije kojima je izloženo sirovo ulje dovode i do uklanjanja vrijednih tvari čije gubitke treba učiniti minimalnim. Naglasak se stavlja na kraće vrijeme, nižu temperaturu i visoki vakuumu pri svim koracima kako bi rafinacija zadovoljila svoj osnovni cilj a to je ukloniti nepoželjne tvari uz minimalne gubitke poželjnih svojstava. Posljednji korak u procesu rafinacije jeste deodorizacije s pomoću koje se uklanjaju nepoželjni mirisi i okusi ulja.

Cilj ovog rada bio je projektiranje aparature za destilaciju i definiranje procedure provođenja destilacije koja se provodi u posljednjem koraku rafinacije. Šest uzoraka repičinog ulja u procesu deodorizacije tretirali smo s različitim temperaturama (200°C, 240°C) pri različitom vremenu (01:30 h, 03:00 h, 04:30 h). Pratili smo utjecaj različitih uvjeta na osnovne parametre kvalitete ulja koji pokazuju stupanj hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biljna ulja

Masti i ulja po svome kemijskom sastavu su esteri glicerola i masnih kiselina, tzv. trigliceridi. Mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla a međusobno se razlikuju po agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Ulja su pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju dok su masti u krutom. To su tvari netopive u vodi i karakterizira ih velika energetska vrijednost koja je 2 puta veća od energetske vrijednosti ugljikohidrata i proteina (Rac, 1949). Ulja se sintetiziraju u biljkama, ne unose se hranom kao u ljudski organizam, te kao takve predstavljaju rezervnu hranu klice. Upravo sjemenke i plodovi koji sadrže ulje kao rezervnu hranu klicama jesu glavna sirovina za dobivanje biljnih ulja. U svome sastavu sadrže trigliceride masnih kiselina kao i neznatne količine lipida (fosfolipidi, voskovi, mono- i digliceridi, slobodne masne kiseline). Biljke iz kojih se proizvodi ulje nazivaju se uljarice i uglavnom se uzgajaju za tu svrhu, a količina ulja koju sadrže uljarice ovisi o klimi i tlu gdje se uzgajaju (Swern, 1972).

Ovisno o vrsti tehnološkog postupka kojim proizvodimo ulje razlikujemo tri podjele:

1. Rafinirana ulja;
2. Hladno prešana ulja;
3. Djevičanska ulja (Pravilnik 2019).

Prema Pravilniku (2019) pod rafiniranim uljima podrazumijeva se ulje dobiveno iz jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja postupkom rafinacije, koje zadovoljava sljedeće karakteristike:

- da su pri 20°C tekuća, bistra i karakteristične boje;
- da su neutralnog do karakterističnog mirisa i okusa, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa;
- da ne sadrže više od 0,3% slobodnih masnih kiselina;
- da im peroksidni broj nije veći od 5 mmola O_2 kg^{-1} ;
- da sadrže najviše 0,2% vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105°C
- da sadrži najviše 0,05% netopivih nečistoća.

Prema Pravilniku (2019) hladno prešanja ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, samo mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, bez primjene topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Dok pod djevičanskim uljem smatraju proizvode koji su dobiveni iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz primjenu topline. Kod njihove proizvodnje, kao i kod hladno prešanog ulja, može se primijeniti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Hladno prešano i nerafinirano ulje također moraju zadovoljavati neke karakteristike:

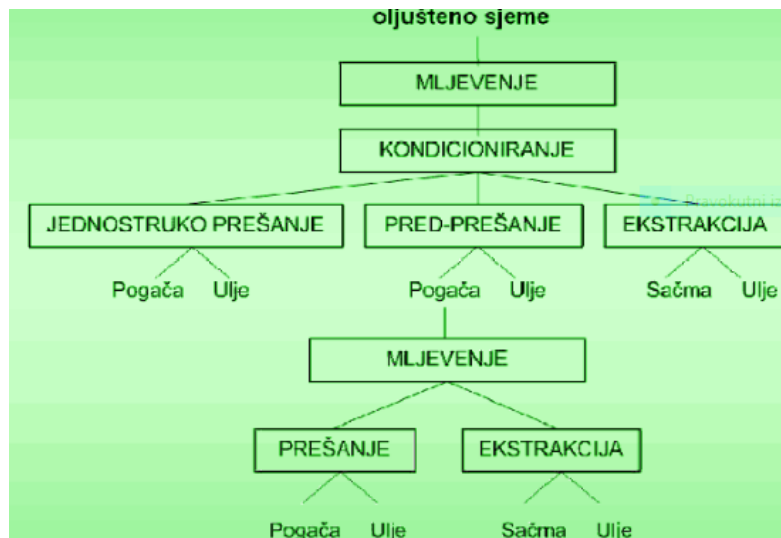
- da su karakteristične boje
- da su miris i okus karakteristični za vrstu sjemenke ili ploda, bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa
- da ne sadrže više od 0,2% slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina);
- da im peroksidni broj nije veći od 7 mmola O_2 kg^{-1}
- da sadrže najviše 0,4% vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105°C
- da sadrže najviše 0,05% netopljivih nečistoća
- da hladno prešana ulja ne sadrže više od 0,15 mg kg^{-1} stigmastadiena (Pravilnik, 2019).

2.1.1. Proizvodnja biljnih ulja

Različite karakteristike sirovina za proizvodnju ulja i masti uvjetovale su razvoju različitih procesa proizvodnje ulja, kao što su prešanje i ekstrakcija. Oba ova postupka imaju zajedničke ciljeve a to je dobiti neoštećeno ulje i s manje nečistoća, dobiti ulje u visokom iskorištenju kako ekonomika procesa dopušta, te proizvesti pogaču ili sačmu što veće vrijednosti (Rac, 1949). Budući da je za dobivanje biljnog ulja glavna sirovina biljnog podrijetla proizvodnja započinje žetvom, odnosno berbom u fazi tehnološke zrelosti sjemena. Tehnološka zrelost sjemena varira od vrste do vrste a predstavlja udio vode koji je odgovarajući da se tijekom svih faza (žetve, transporta, čišćenja, sušenja) kvaliteta sjemena sačuva. Nakon žetve sjemenke transportiramo na čišćenje od raznih nečistoća koje mogu biti različitog podrijetla (zemlja, prašina, metalni predmeti, strano sjeme, kukci, dijelovi stranog bilja) a odvija se na različite načine. Može biti provjetravanjem, prosijavanjem, sortiranjem sjemena po obliku te na bazi magnetizma.

Važan korak prije skladištenja koji štiti od gubitaka ali i od zapaljenja jeste sušenje sjemena, jer samo suhu sirovinu možemo skladištiti (silosi ili podna skladišta). U pripremi sjemena za preradu slijedi ljuštenje sjemenki, čija ljuska sadrži minimalne količine ulja a stvara problem u daljnjoj preradi smanjujući kapacitet uređaja. Za ovaj korak koristimo različite ljuštilice rotirajuće ili pločaste. Međutim kod nekih uljarica (npr. buča beskorka) ljuštenje je izostavljen korak pri čemu sjeme odmah ide na mljevenje (Rac, 1949; Škevin, 2016). Mljevenjem se oslobađa ulje koje se nalazi unutar stijenki stanica (ćelija) sjemena koje se u ovoj fazi razbijaju,

te ako se ulje proizvodi ekstrakcijom organskim otapalima omogućava lakši prolaz otapala i bolje odvajanje ulja. Koriste se mlinovi na valjke s glatkim površinama za dobivanje tankih listića dok se valjci s nazubljenim površinama koriste za dobivanje krupice (Swern, 1972). Zadnji korak pripreme jeste zagrijavanje sjemena (60-70°C) uz korigiranje udjela vode a naziva se kondicioniranje. Tijekom kondicioniranja dolazi do bubrenja i koaguliranja bjelančevina eleoplazme, pucanja staničnih stijenki, lakše cijedenje ulja koje se skuplja u kapljice, smanjuje se viskoznost ulja i razbija se struktura eleoplazme stanice. Ova faza također pozitivno utječe na daljnju preradu ulja prešanjem ili ekstrakcijom organskim otapalima. Samo kod proizvodnje soje imamo još jedan korak nakon kondicioniranja a to je lističenje koje omogućava bolju preradu ulja ekstrakcijom organskim otapalima. Nakon brojnih koraka, koji se prilagođavaju i provode ovisno o tipu uljarice, prelazimo na proizvodnju ulja koja može biti prešanjem ili ekstrakcijom kao što prikazuje slika 1 (Swern, 1972; Rac, 1949).



Slika 1. Shema prerade sjemena i plodova uljarica (Škevin, 2016)

2.1.2. Prešanje

Proizvodnja ulja prešanjem jedna je od najstarijih načina proizvodnje ulja čiji je princip rada ostao isti dugi niz godina. Tijekom vremena znatno se razvila tehnologija i industrija pa su se samim time modernizirali i racionalizirali strojevi za prešanje (Rac, 1949). Prešanje je jedan period bilo zamijenjeno ekstrakcijom organskim otapalima a razlog je bilo veliki ostatak ulja u pogači. Danas se ponovo koristi prešanje budući da se sve više jača svijest o nepovoljnom utjecaju otapala na okoliš (Bockisch, 1998). U industriji za proizvodnju primjenjuju se dva tipa a to su hidrauličke i pužne preše.

Hidrauličko prešanje odvaja ulje pomoću jačeg tlaka koji se ostvaruje upotrebom hidrauličkih preša. Svoju primjenu pronalazi još u 18. stoljeću kao prvi uređaj koji se koristio u industriji ulja i masti. Koriste se za proizvodnju maslinovog i bučinog ulja te za preradu kakaovca, a rade po principu Pascalovog zakona: tlak se u tekućinama širi u svim smjerovima (Rac, 1949). Za proizvodnju djevičanskog maslinovog ulja koriste se hidrauličke preše otvorenog tipa dok su zatvorenog tipa namijenjene za proizvodnju bučinog ulja. Otvoreni tip zahtijeva da materijal bude zatvoren u platno za prešanje, dok kod zatvorenog tipa materijal se zatvara u neku vrstu koša (Swern, 1972).

Kontinuirane pužne preše koriste se kod proizvodnje biljnih ulja radi većeg kapaciteta prerade. Temelje se na radu snažne pužnice koja prethodno kondicionirano sjeme gura iz većeg slobodnog prostora u manji. Pri tome dolazi do izdvajanja ulja što je posljedica rasta tlaka. Kontinuirane pužne preše sastoje se od vodoravnog puža na glavnoj osovini, koša oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaja za regulaciju debljine pogače i kućišta preše. Radni tlak u preši regulira se preko različite debljine pogače, čija se debljina kontrolira različitim konstrukcijama izlaznog konusa. Pužna preša služi kao i transportno sredstvo (Rac, 1949).

Prešanje može biti jednostruko ili dvostruko. Nakon predpreše u pogači zaostaje oko 20% ulja, pa kako bi se izdvojilo ulje pogača ide na drugo prešanje. Nakon što pogača prođe i drugo prešanje udio ulja se znatno smanji na oko 3,2% (završno prešanje) (Čorbo, 2008). Kod kontinuiranih pužnih preša koje rade kao predpreše stupanj djelovanja iznosi 50-60%, a kod završnih preša % se penje na 80-90. Budući da je kod rada pužne preše trenje materijala neizostavno dolazi do porasta temperature, pa temperatura materijala može iznositi i do 170°C (Dimić i Turkulov, 2000).

Potrošači su sve više orijentirani prema nerafiniranom, odnosno hladno prešanom ulju koje se proizvodi primjenom kontinuirane pužne preše. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja od velike je važnosti i ne smije iznositi više od 50°C. U tu svrhu konstruiraju se posebne preše ili se prešanje provodi pri blažim uvjetima, tj. pri sniženom tlaku. Ovo rezultira manjem prinosu ulja, odnosno većem zaostatku ulja u samoj pogači. Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja nije prethodno kondicionirana a i nema upotrebe organskih otapala što zadovoljava zahtjeve potrošača koji teže minimalno procesiranoj hrani. Prerodom sirovine ovim postupkom osigurava se zadržavaju aktivnih spojeva u ulju kao što su esencijalne

masne kiseline, fenolne i flavonoidne tvari, tokoferoli, tokotrienoli, fito steroli i dr. (Bockisch, 1998; Teh i Birch, 2013).

2.1.3. Ekstrakcija organskim otapalima

Ekstrakcija organskim otapalima je efikasan postupak izdvajanja ulja posebno kod uljarica s niskim sadržajem ulja. Ulja dobivena ovim postupkom bolje su kvalitete budući da se primjenjuje minimalna toplinska obrada, što povoljno utječe i na sadržaj bjelančevina u sačmi (Swern, 1972). Princip izdvajanja ulja temelji se na postupku difuzije, proces prijenosa tvari iz jednog sistema u drugi. Uz pomoć organskih otapala izdvaja se ulje iz prethodno pripremljenog sjemena ili samljevene pogače, te difuzijom prelazi u miscelu (smjesa ulja i otapala). Ulje se može naći u tri forme (slobodno, vezano, zatvoreno) pa se tako razlikuju tri fizikalno-kemijska procesa izdvajanja:

- ispiranjem (slobodno ulje);
- molekularna difuzija (vezano ulje);
- difuzija kroz staničnu membranu (zatvoreno ulje) (Škevin, 2016).

Kod laboratorijske ekstrakcije čisto otapalo se neprekidno dovodi na vrh materijala, s pomoću gravitacije prolazi kroz materijal dok ulje nije potpuno odvojeno. Ovaj laboratorijski postupak je neefikasan u pogonu jer potpuna ekstrakcija može uslijediti samo kod primjene velike količine otapala u odnosu na količinu ulja. Dodano otapalo se mora odvojiti od ulja, te i kod najefikasnijih postrojenja troškovi za kondenzaciju (troškovi pare i vode) čine znatan dio troškova rada i onemogućuju ekonomičan rad. U modernoj praksi cilj je smanjiti količinu otapala u misceli na najmanju moguću mjeru (Swern, 1972).

Ekstrakcija se sastoji od navedenih faza:

- Priprema sjemena/pogače
- Ekstrahiranje otapalima
- Čišćenje miscele – filtriranje
- Odvajanje otapala od ulja– destilacijom
- Odjeljivanje otapala iz sačme
- Rekuperacija otapala

Neke sirovine koje imaju manje ulja odmah idu na ekstrakciju pri čemu se izostavlja korak prešanja. Sirovina za ekstrakciju se priprema standardnim postupcima koji su opisani u poglavlju 2 (čišćenje, sušenje, ljuštenje, mljevenje). Pogača koja se dobije nakon prešanja

također se mora pripremiti tj. ona se drobi, melje i po potrebi suši jer vlaga sprječava prolazak otapala kroz materijal i smanjuje topljivost ulja. Postrojenje za ekstrakciju sastoji se od ekstraktora, destilatora i kondenzatora kao glavnih uređaja, te filtera za miscelu, hvatač sačme, hvatač pare, rezervoara za miscelu, otapalo i ulje (Rac, 1949).

Čimbenici koji utječu na ekstrakciju (Čorbo, 2008):

- Brzina ekstrahiranja s otapalima
- Veličina stanica i debljina njihovih stijenki
- Topljivost ulja i drugih lipidnih sastojaka
- Količina vode u sjemenkama uljarica
- Odvođenje difundiranih otopina s površine membrana

Otapala koja se koriste za ekstrakciju moraju ispunjavati sljedeće uvijete (Čorbo, 2008):

- Da su selektivna, da dobro otapaju lipide ali ne i druge sastojke
- Moraju imati povoljne toplinske konstante, specifičnu toplinu, toplinu isparavanja i nisko vrelište
- Ne smiju kemijski djelovati na lipide ni sastojke sačme, također ne smiju nagrizati materijal strojeva
- Moraju se lako odvajati od vode
- Ne smiju biti zapaljiva, eksplozivna i štetna za zdravlje ljudi
- Moraju biti jeftina

Otapala koja se koriste su heksan, etanol, sumporougljik, etil-eter i aceton. Ova otapala ne zadovoljavaju sve parametre koja su navedena, ali uvijek se nastoji odabrati onaj s kojim ćemo imati manje troškove a neće se naštetiti kvaliteta ulja. U praksi se najviše kao otapalo upotrebljava heksan, no kod njega valja voditi računa o eksplozivnosti. Iz toga razloga moraju se osigurati sigurnosne mjere pri projektiranju i izgradnji pogona (Rac, 1949; Čorbo, 2008).

Ekstrakcija može biti diskontinuirana i kontinuirana. Kod diskontinuiranih ekstraktora, ekstraktor se puni određenom količinom materijala i tretira se otapalom koje se dodaje, dok kod kontinuiranih ekstraktora dolazi do stalne izmjene materijala i otapala. Na osnovu kretanja materijala u odnosu na kretanje miscele ili otapala, ekstrakcija može biti perkolacijska i imerzijska. Kod perkolacijske ekstrakcije materijal se nalazi na podlozi uređaja dok otapalo prodire kroz njega, a kod imerzijske ekstrakcije materijal u rasutom stanju prolazi kroz otapalo koje se lagano kreće (Čorbo, 2008).

Na kraju ekstrakcije dobijemo miscelu (smjesa ulja i otapala) koja sadrži nečistoće, koje mogu zagorjeti tijekom destilacije, pa se ona čisti filtriranjem. Procesom destilacije odvaja se otapalo od ulja. Kod diskontinuirane ekstrakcije primjenjuje se kotlovski destilator, kojeg čine ležeći cilindrični kotlovi s parnikom i sistemom cijevi za grijanje vodenom parom. Propuštanje direktne pare omogućava potpuno izdvajanje otapala iz ulja. Kod kontinuirane ekstrakcije koristi se kontinuirani destilator, koji se sastoji od kolone ili vertikalnog površinskog isparivača. Najveći dio otapala se izdvoji pri prvom isparavanju i vrši se pri nižoj temperaturi. Drugo se isparavanje vrši pomoću direktne vodene pare i temperatura je viša, pa se miscela destilira u vakuumu kako povišene temperature ne bi imale negativan utjecaj na kvalitetu ulja. Nakon ekstrakcije u sačmi zaostaje 15-30% otapala koje također uklanjamo. Kod diskontinuirane ekstrakcije vrši se u ekstraktoru a kod kontinuirane u posebnim uređajima. Za dodatno odvajanje otapala vrši se tostiranje, termička obrada sačme. S tostiranjem se inaktiviraju antinutritivni sastojci sačme, nakon čega se sačma hladi radi boljeg skladištenja (Rac, 1949).

2.2. Rafinacija

Uz gliceride masnih kiselina sirova ulja sadrže i druge primjese koje mogu biti različitog podrijetla i dospjeti u ulje na različite načine:

- Sastojci topljivi u vodi i karakteristični za to ulje (proteini, fosfolipidi, steroli, pigmenti, sumporni spojevi itd.)
- Razgradni produkti koji nastaju još u zrnu ili tijekom skladištenja sjemena (SMK, peroksidi, ketoni, aldehidi itd.)
- Ostatak kemikalija dodanih za vrijeme rasta biljke i tijekom prerade, razgradni produkti i derivati tih kemikalija, onečišćenja iz opreme ili drugih ulja (pesticidi, otapala, tragovi metala, sapuni, fosfatna kiselina, limunska kiselina itd.)

Neke od ovih primjesa uzrokuju pjenjenje i dimljenje, daju tamnu boju ulju ili se talože na temperaturama rafinacije. Rafiniraju se većina jestivih biljnih ulja, posebno ulja dobivena ekstrakcijom, s ciljem uklanjanja svih nečistoća uz što manje gubitke ulja i poželjnih sastojaka. Međutim neke nečistoće su poželjne, kao što su steroli koji su bezbojni i stabilni na toplini. Ako su prisutni u većim količinama u procesu prolaze bez promjena. Tokoferoli se smatraju najpoželjnijim sastojkom većine biljnih ulja jer imaju važnu ulogu kod zaštite ulja od oksidacije (Swern, 1972; Rac, 1949).

Osim što se uklanjaju neželjeni sastojci, rafinacijom dolazi do gubitaka i uklanjaju se vrijedni sastojci kao što su vitamini, provitamini, antioksidansi i dr. Kroz godine mnogo se radilo da se smanje neželjeni gubitci pa su se postigla brojna poboljšanja što se tiče kapaciteta, potrošnje energije, redukcije rafinacijskih gubitaka, redukcije otpadnih voda i povećanja bioaktivnih komponenata. Došlo se do zaključka da je za najbolje rezultate rafinaciju provoditi pri što nižoj temperaturi, što kraće vrijeme i kod visokog vakuuma (Bockisch, 1998; Čorbo, 2008).

U industriji masti i ulja provodi se klasična i fizikalna rafinacija, ali prije procesa rafinacije provodi se predrafinacija ili degumiranje ulja. U procesu degumiranja uklanjaju se sluzne tvari (fosfolipidi, bjelančevine, lipoproteini i drugi spojevi) koji stvaraju teškoće zbog taloženja. Stajanjem sirovog ulja dolazi do koagulacije sluznih tvari i njihovog taloženja u rezervoarima. Sluzne tvari s nečistoćama tvore bakelitne mase u sirovom ulju, pa se degumiranje provodi prije skladištenja da se izbjegne njihovo taloženje. Zbog emulgatorskih svojstava sluzne tvari uzrokuju rafinacijske gubitke, pa je degumiranje obavezno provesti prije rafinacije. U pojedinim fazama rafinacije, pri povišenim temperaturama dolazi do njihove razgradnje pri čemu nastaju nepoželjni produkti. Oni umanjuju senzorska svojstva i održivost ulja, pri čemu ulje poprima tamnu boju, loš miris i okus.

Degumiranje se može provesti različitim postupcima:

- Zagrijavanje do temperature koagulacije
- Razgradnja jakim kemijskim sredstvima
- Koagulacija elektrolitima
- Hidratacija

Izbor postupka ovisi o količini i vrsti sluznih tvari, kao i hoće li se izdvojeni talog koristiti za dobivanje lecitina. Najčešće se provodi hidratacija, tj. dodatkom 2-3% vode uz zagrijavanje na 40°C pri čemu sluzne tvari koaguliraju. Sluzi, bjelančevine, fosfolipidi i drugi hidrofilni sastojci bubre uz primanje vode i na taj se način lakše odjeljuju od ulja separiranjem u separatorima. Bubrenje se može vršiti u uspravnim kotlovima uz grijanje i miješanje, ili uštrcavanjem vodene pare u cijevi kroz koje ulje prolazi. Kada se hidratacija i proizvodnja ulja provode s ciljem dobivanja lecitina treba voditi da zbog nepovoljnih uvjeta ne dođe do razgradnje lecitina. Treba voditi računa na temperaturu da ne prelazi 40°C jer je lecitin osjetljiv na visoke temperature, zatim na vodenu paru na višim temperaturama, kao i na vrelu vodu. Proizvod koji se dobiva hidratacijom, kao što je sojino ulje, uz velike količine lecitina sadrži i hidrofilne sastojke koji se odstranjuju frakcioniranim otapanjem u raznim otapalima. U većini

slučajeva lecitin se topi a iz otopine se dobije taloženjem ili isparavanjem u vakuumu (Škevin, 2016).

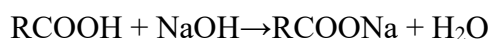
2.2.1. Neutralizacija

Neutralizacijom se uklanja slobodne masne kiseline koje su rezultat hidrolize triacilglicerola. Do hidrolize dolazi još u samom sjemenu a kiselost ulja koja nastaje izražava se kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK). Udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) predstavlja maseni udjel slobodnih masnih kiselina izražen kao % masne kiseline koja je "dominantna" u analiziranom ulju. U većine ulja je to oleinska kiselina dok kod palminog i kokosovog to mjesto zauzima laurinska kiselina, pa s obzirom na to izražava se kao % oleinske ili % laurinske kiseline. Kiselost ulja može se izraziti kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina, kiselinski broj ili kiselinski stupanj. Kiselinski broj označava mg KOH potrebne za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g ulja ili masti.

Kiselinski stupanj označava ml otopine natrij-hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$, koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 g ulja ili masti (Rade i sur, 2001).

Neutralizacija se može provesti na više načina ali način koji se najčešće koristi jeste dodatkom lužine. Ostali načini su esterifikacijom pomoću dodanog glicerola, destilacijom, povezivanjem u kompleksne soli, ekstrakcijom sa selektivnim otapalima. Ekstrakcijom slobodnih masnih kiselina dodatkom glicerola rezultirao je polimerizacijom ulja a ekstrakcijom sa selektivnim otapalima gube se prirodni antioksidansi. Neutralizacija s lužinama daje najkvalitetnije ulje, a upotreba centrifugalnih separatora omogućuje kontinuirano vođenje procesa (Rac, 1964).

U praksi se najčešće provodi neutralizacija lužinom dodatkom natrijevog hidroksida. Natrijev hidroksid osim slobodnih masnih kiselina uklanja i lipokrome, sluzne tvari, aromatične tvari, fosfolipide i druge spojeve, a nastaje i osapunjivanje triglicerida. U koliko će mjeri dolaziti do navedenih reakcija regulira se optimiranjem uvjeta pod kojima se odvija proces i o koncentraciji lužine. Jačina lužine koja se upotrebljava ovisi o sadržaju slobodnih masnih kiselina. Ako ulje sadrži manje slobodnih masnih kiselina neutraliziraju se slabijim otopinama lužine, a ulja s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina jačim otopinama. Slabije otopine lužine uzrokuju manje gubitke jer se s njima slabije osapunjuju trigliceridi. Sama sapunica koja nastaje rjeđa je pa se lakše odjeljuje od neutralnog ulja. Upotrebom jačih otopina nastaje veće osapunjivanje triglicerida, sapunica je vrlo gusta pa se teže odjeljuje od samog ulja što uzrokuje gubitke. Kao produkti reakcije neutralizacije formiraju se u ulju netopivi sapuni, koji se odvajaju uz pomoć vode u kojoj su topivi. Po završetku ispiranja ulje se suši u vakuumu.



Postupak neutralizacije lužinom može biti diskontinuiran i kontinuiran. Kontinuirani postupak se koristi danas u većini pogona a uključuje upotrebu centrifugalnih separatora. Prednosti kontinuiranog su kratko vrijeme trajanja, povoljnije iskorištavanje, a postiže se i ušteda radne snage i prostora. S druge strane imamo povećane troškove jer je riječ o složenijem pogonu, skuplja je investicija i održavanje (Rade i sur, 2001).

2.2.2. Bijeljenje

Proces bijeljenja uveden je u rafinaciju jestivih ulja krajem 19. stoljeća da bi se popravila boja ulja pamuka. Riječ je o proces koji služi za uklanjanje pigmenata ali dolazi i do uklanjanja fosfolipida, tragova metala, preostalih sapuna, hidroperoksida i drugih nepoželjnih sastojaka. U početku je to bio diskontinuiran proces pri atmosferskom tlaku, gdje se u vruće ulje dodavala prirodna zemlja za bijeljenje. Postupno je prešlo u kontinuirani proces s kojim se uklanjaju neželjene komponente prije procesa deodorizacije. Da bi se došlo do ove točke, cijela serija procesa za unapređivanje postepeno se uvodila s ciljem smanjivanja troškova procesa i povećanja kvalitete izbijeljenih ulja. Prvo se uvelo vakuumsko bijeljenje s ciljem da se izbjegne oksidacija, te da bi se povećala i osigurala oksidacijska stabilnost. Kako su se povećavali kapaciteti pogona, bijeljenje je iz diskontinuiranog prešlo u (polu) kontinuirani proces. Ovaj razvoj je unaprijedio kvalitetu ulja i proces učinio energetski efikasnijim. Još jedna stvar koja je proces učinila efikasnijim jeste zamjena filtera. Filteri na kojima je gubitak ulja iznosio 35-40% zamijenjeni su s filterima gdje taj gubitak varira između 25-30%. Smanjivanje ovih gubitaka jako je važno jer se povećava dobitak ulja i smanjuje se količina zemlje za bijeljenje koja se mora zbrinjavati nakon bijeljenja. U prošlosti se ta zemlja prodavala industrijama za životinjsku hranu. Međutim, ovaj način zbrinjavanja je postao zabranjen zbog strože zakonske regulative o sigurnosti životinjske hrane. Zbog toga proizvođači moraju tražiti novi način zbrinjavanja zemlje za bijeljenje, a nekima je jedina opcija odlaganje u zemlju.

Povećavanje troškova odlaganja i gubitak ulja imaju veliki utjecaj na ukupne troškove bijeljenja. Zbog toga najefikasnijim načinom smanjivanja troškova za bijeljenje jeste da se smanji količina zemlje za bijeljenje. Puno truda je uloženo na razvoj efikasnijih procesa izbjeljivanja i efikasnijih glina (zemlje) za bijeljenje.

Sredstva za bijeljenje mogu biti aktivni ugljen, prirodno aktivne zemlje, aktivirane zemlje i neki drugi adsorbensi. Prirodno aktivne zemlje posjeduju moć izbjeljivanja zbog velike aktivne površine i kao takve nalaze se u prirodnom stanju. To su silikati i tu spada bentonit, atapulgit,

montmorilonit i dr. Puno aktivnije su aktivirane zemlje i češće se koriste. Dobivaju se iz bentonita a prirodni bentonit je glina iz grupe alumosilikata koja ima veliku moć upijanja vode. Aktiviranje se provodi s mineralnim kiselinama (H_2SO_4 , HCl) pri čemu se ioni aluminija, željeza, kalcija i drugih metala zamjenjuju vodikovim ionima i uklanjaju iz kristalne rešetke. To rezultira povećanjem specifične površine s $40-60 m^2 g^{-1}$ na $250-350 m^2 g^{-1}$.

Potrošači se ipak orijentiraju prema neaktiviranim zemljama za bijeljenje, posebno kod proizvodnje palminog ulja. Glavni razlog je stvaranje potencijalnog toksičnog 3-monoklorpropandiola (3-MCPD) tijekom rafinacije palminog ulja, koji se ne pojavljuje kada se koriste prirodne ili manje aktivirane zemlje za bijeljenje. Negativan učinak zemlje za bijeljenje (aktivirane s mineralnim kiselinama) nije do kraja istražen, ali jasno je da je sve veća potražnja za rafiniranim palminim uljem sa što manjem sadržajem potencijalno toksičnog 3-MCPD.

Zemlja za bijeljenje mora imati dobru moć adsorpcije, mora se lako odvojiti iz ulja filtracijom, ne smije vezati veliku količinu ulja i ne smije biti kisela. Kod fino samljevene zemlje veća je adsorpcijska moć no ona adsorbira veće količine ulja što otežava filtriranje. Količina zemlje varira i kod ulja s visokim udjelom klorofila koriste se veće količine zemlje za bijeljenje. Možemo zemlji za bijeljenje dodati i aktivni ugljen iako se to izbjegava. Omjer zemlje za bijeljenje i aktivnog ugljena je 80:20 ili 90:10. Aktivni ugljen otežava filtraciju jer sadrži vrlo sitne crne čestice. Osim što otežava filtraciju mane su mu što je dosta skuplji od zemlje za bijeljenje i zadržavanje ulja.

Uspješnost bijeljenja ovisi o vrsti i količini adsorbensa, vremenu kontakta (5-40 min) i temperaturi (80-120°C). Ako je tijekom procesa bijeljena prisutna voda dolazi do povećavanja slobodnih masnih kiselina i ako su nakon neutralizacije zaostali sapuni pa se ioni natrija iz sapuna i ioni vodika iz kristalne rešetke zemlje za bijeljenje zamijene. Može doći i do oksidacije ali i izomerizacije koja je dobra pri utvrđivanju patvorenja ulja (Taylor, 2005).

2.2.3. Vinterizacija

Vinterizacija je proces koji se provodi nakon neutralizacije i bijeljenja. Biljna ulja sadrže voskove i trigliceride visokog tališta koji se pri sniženim temperaturama mogu zamutiti. Zato se u ovome koraku ulje ohladi pri čemu se stvaraju kristali voskova i triglicerida, koji se odvajaju od ulja filtracijom na filter prešama. Oni nisu štetni za ljudsko zdravlje ali narušavaju senzorske karakteristike pa se iz toga razloga uklanjaju. Danas se proces vinterizacije provodi iz više razloga: uklanjanje voskova i drugih negliceridnih komponenti, za uklanjanje prirodnih

triglicerida visokog tališta, uklanjanje triglicerida nastalih tijekom hidrogenacije. Vinterizacija se obično odnosi na suhi proces, iako se također koristi i mokri postupak s otapalima. Postupak vlažne vinterizacije obično se primjenjuje na proizvode od sjemenki pamuka. Kao otapalo se koristi heksan ili aceton, koji omogućuju odvajanje različitih komponenti iz miscele. Međutim, troškovi nastali tijekom upotrebe otapala, negativan utjecaj otapala na prirodu i gubitak koji se pojavljuje uzroci su što se vlažni postupak sve rjeđe koristi od suhog.

U ovom koraku rafinacije važno je pažljivo hlađenje da bi se formirali kristali voskova/triglicerida u obliku koji neće ometati filtraciju. Također važno je da proces degumiranja bude dobro proveden jer se s tim sprječava inhibicija kristalizacije koja nastaje zbog zaostalih sluznih tvari. Proces vinterizacije provodi se hlađenjem ulja na propisanoj brzini koje odstoži oko 24 sata da se kristali ljepše formiraju. Jedan od ključnih čimbenika koji određuju uspjeh procesa je učinkovitost odvajanja. Prema tome, kristalizacija i naknadna filtracija zahtijevaju pažljivu kontrolu. Ulje se filtrira na komornim filter prešama, a filtracija se može olakšati dodatkom kremene zemlje (0,2-1% na ulje). Vrlo popularan sustav filtriranja je kontinuirano vakuumsko filtriranje. Uvođenje ove tehnologije predstavilo je veliki napredak jer su se brzine filtracije povećale i rad vakuumnog filtera je prikladan za operacije velikog kapaciteta. Polagano rotirajući bubanj, djelomično uronjen u ulje, koristi vakuum za izvlačenje ulja kroz filter bubnja. Smjesa zrak-olein se odvaja i filtrat se ispušta u spremnik. Kolač od stearina se skuplja na rotirajući bubanj i suši dok se bubanj okreće. Kako se bubanj okreće kolač se skuplja u prijemnik stearina za taljenje. Popularna varijanta vakuumnog filtera se posebno koristi u industriji za preradu palminog ulja. Nakon vinterizacije zaostaje kruti ostatak koji nazivamo oleomargarin (Anderson, 2005).

2.2.4. Povijest deodorizacije

Neizostavan korak u preradi jestivih ulja koji se spominje još krajem 19. stoljeća je proces deodorizacije. U prvoj polovici 19. stoljeća, u industriji za preradu jestivih ulja, bila je mala ili nikakva potreba za rafiniranjem. Masti su uglavnom bile konzumirane nerafinirane a njihov tipičan miris bio je atraktivna karakteristika. U SAD-u je razvijen prvi industrijski deodorizator, a najuspješniji deodorizacijski proces Wessonov radio je na principu puštanja pare kroz ulje pri visokim temperaturama (160-175 °C). Proces nije bio patentiran i čuvao se jedno vrijeme u tajnosti ali se smatra da je to bio prvi proces deodorizacije u SAD-u. Kvaliteta Wessonovog deodoriziranog ulja bila je desetljećima standard za jestiva ulja diljem svijeta. Razvoj industrije margarina u Europi rezultirao je razvojem procesa deodorizacije. Prvi kontinuirani deodorizator pri atmosferskom tlaku koristi se davne 1900. godine u Francuskoj.

Najčešće korišteni industrijski deodorizatori u Europi bili su šaržni "Batellie" i "Lurgi" koji su radili pod vakuumom i koristili pregrijanu paru kao sredstvo za uklanjanje hlapljivih komponenti (Lee i King, 1937). Iako se načelo samog procesa kroz godine nije mijenjalo, sama tehnologija znatno je napredovala. Proces se postupno poboljšava kako bi se zadovoljila potreba za još učinkovitijom obradom (Fritsch, 1922).

2.2.4.1. Laboratorijska deodorizacija

Laboratorijska deodorizacija je složen proces kojim se destilacijom vodenom parom (u vakuumu) iz ulja uklanjaju hlapljivi sastojci koji pridonose neželjenom mirisu i okusu. Nigdje osim u industriji jestivih ulja nije operacija deodorizacije, tj. uklanjanje parom ili destilacija pod vakuumom, razvijena do takvog savršenstva (Fritsch, 1922). Mirisi su po svome sastavu aldehidi, ketoni i drugi kemijski spojevi koji su lakše ili teže hlapljivi. Sve su to razgradni produkti koji dopijevaju u ulje od sirovine za preradu bilo da su nastali još u zrnu ili tijekom skladištenja sjemena. Deodorizacija je zapravo postupak u kojemu se određena količina sredstava za uklanjanje (obično para) propušta kroz određeno vremensko razdoblje kroz vruće ulje pri niskom tlaku. Dakle, to je uglavnom fizikalni proces u kojemu se uklanjaju različite hlapljive komponente koje su nepoželjne u jestivim uljima. Može doći i do uklanjanja vrijednih komponenti kao što su steroli, tokoferoli i dr. Drugi cilj deodorizacije je toplinsko uništavanje prekursora okusa i pigmenta boje osjetljivih na toplinu. Ovaj posljednji učinak naziva se "izbjeljivanje topline" i najizraženiji je tijekom deodorizacije palminog ulja, gdje je ciljana toplinska razgradnja karotena. Toplina razgradnje karotena je vrlo spora na 210°C ali zato na temperaturi > 260°C traje samo nekoliko minuta. To je jedan od razloga zašto se deodorizacija palminog ulja provodi pri temperaturi od 260°C. Međutim, postoji opći trend smanjivanja "toplinskog opterećenja" (vrijeme zadržavanja na visokim temperaturama tijekom deodorizacije). Budući da smo sve više upoznati o potencijalno štetnim učincima toplinske razgradnje (*trans* masne kiseline, polimerni trigliceridi i dr.) koji se formiraju tijekom deodorizacije nastoji se da procesni uvjeti budu što blaži.

Deodorizaciju nije moguće provesti pri atmosferskom tlaku, jer bi uslijed povišenih temperatura došlo do razgradnje triglicerida i zato se ona provodi pod uvjetima sniženog tlaka, tj. pod vakuumom. Ovisno o vrstama deodorizacije i ulju kojeg tretiramo temperatura se kreće od 160°C do 260°C. Ulje se može zagrijati na razne načine i važno je izabrati pravi način koji neće narušiti kvalitetu ulja. Danas u modernim pogonima za deodorizaciju, uglavnom se primjenjuje zagrijavanje visokotlačnom vodenom parom od 56,74 bara za temperaturu najmanje 270°C (za ulje zagrijano na 240°C, para mora imati najmanje 440°C višu

temperaturu). Tlak varira od 1,5-5 mbara, a najčešći raspon je 2-4 mbara. Za provođenje uspješne deodorizacije važno je dobivanje niskog tlaka (visokog vakuuma). Visok vakuum ubrzava isparavanje hlapljivih sastojaka, skraćuje vrijeme deodorizacije i omogućuje da se deodorizacija odvija pri nižim temperaturama uz manji utrošak vodene pare (Škevin, 2016). U tu svrhu postizanja niskog tlaka koristi se termokompresor, a barometrijski kondenzatori za kondenzaciju i odvođenje kondenzata.

Iz ekonomskih razloga para je najčešće korištena kao sredstvo za uklanjanje hlapljivih sastojaka. Tijekom postupka deodorizacije para se mora dostavljati pri stalnoj brzini kojom se može lako upravljati. Budući da je potrebna para izravno proporcionalna ukupnom tlaku, količina pare koja se mora stvoriti i kondenzirati je izuzetno mala (Bailey i Feuge, 1943). Potrošnja pare može se značajno smanjiti hlađenjem barometarske kondenzatorske vode (De Greyt, 2016). Ipak s tim se povećavaju troškovi koji su potrebni za potrošnju električne energije za hlađenje. Iz toga razloga moguća je upotreba generatora pare, te je moguća kondenzacija pare u jednostavnim posudama za led (Bailey i Feuge, 1943).

Možemo reci da je savršena deodorizacija složen proces koji uključuje uklanjanje hlapljivih neugodnih okusa koji se prisutni u izbijeljenom ulju i neugodnih mirisa koji se stvaraju tijekom termičke razgradnje prekursora okusa. Uklanjanje prve skupine moguće je u kraćem vremenskom periodu no da se nehlapljivi prekursori okusa pretvore u isparljive neugodne mirise potrebno je duže vrijeme deodorizacije. U praksi, to znači da je vrijeme važan parametar kako bi se došlo do ciljanog rezultata a to je rafinirano ulje s blagim i stabilnim okusom. Kod kratkog vremena deodorizacije neki prekursori okusa ostaju u ulju pa rezultira razvojem neugodnog okusa tijekom skladištenja i upotrebe. Ova pojava poznata je pod nazivom "reverzija okusa". Deodorizacija nekih ulja traje 4-8 sati (suncokret, sezam itd.), a nekih i 9-12 sati (repica, lan, konoplja). Važno je ostvariti dobar kontakt pare i ulja a gubitke ulja tijekom procesa smanjiti povećavanjem brzine strujanja pare, povećavanjem radne temperature i smanjivanjem radnog tlaka (Rac, 1949).

2.2.4.2. Vrste deodorizacije

Deodorizacija jestivih ulja provodi se na različite načine koji ovise najviše o ukupnom kapacitetu postrojenja. Za postrojenja malog kapaciteta šaržna deodorizacija je najbolja opcija. Iako su veći operativni troškovi (veća potrošnja pare, mali povrat topline) i duže vrijeme obrade, šaržni postupak ima veću fleksibilnost jer se procesni parametri mogu prilagoditi s kvalitetom ulaznog ulja (De Greyt, 2016). Šaržna deodorizacija provodi se unutar jedne

vertikalne cilindrične posude koja može koja može izdržati vakuum od 2 hPa i obično se vremenski provodi između 3 i 5 sati s temperaturom od 180-240°C (Bockisch, 1998).

Polu-kontinuirana deodorizacija je zapravo šaržna deodorizacija prilagođena za pogone s većim kapacitetima. Iskorištavanje topline ostvaruje se pomoću indirektnih akumulatora topline koji dobivaju više topline nego što se može postići u šaržne deodorizacije. Manje miješanje i kraće vrijeme izmjene sirovine glavne su prednosti nad kontinuiranom deodorizacijom (De Greyt, 2016). Ova vrsta deodorizacije se provodi u posudama različitih formata koji su postavljene jedna iza druge i svaka od njih služi za izvršavanje jedne faze unutar procesa deodorizacije. Temperatura se može podešavati za svaku od posuda i povrat topline je moguć u svakoj točki pa su troškovi proizvodnje manji nego kod šaržne deodorizacije (Bockisch, 1998).

Kontinuirana deodorizacija najbolja je opcija za postrojenja velikog kapaciteta koja rade na jednoj sirovini. Glavne prednosti su umjereni troškovi ulaganja, potencijalno visok povrat topline i jednostavno održavanje. Kao tipovi kontinuiranih deodorizatora najčešće se koriste vertikalni deodorizatori. Oni su dizajnirani od niza pretinaca koji su postavljene okomito u cilindričnoj ljusci. Svaki pretinac je dizajniran za poseban zadatak. Ovaj koncept s jednim pretincem za jednu zadaću omogućuje jednostavnije instaliranje i održavanje, a i manji rizik od neželjenog propuštanja zraka (De Greyt, 2016).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada realiziran je u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti na Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu.

3.1. Zadatak

Zadatak rada bio je:

- Projektiranje aparature za destilaciju
- Definiranje procedure provođenja destilacije
- Provođenje procesa destilacije pri različitim temperaturama i vremenu na repičinom ulju
- Ispitati utjecaj destilacije pri različitim uvjetima na repičino ulje određivanjem osnovnih parametara kvalitete ulja koji pokazuju stupanj hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja

3.2. Materijali

3.2.1. Uzorci

U ovom radu je korišteno dekolorirano repičino ulje koje smo dobili iz pogona Zvijezda d.o.o. na kojemu se provelo šest destilacija pri različitim uvjetima. Prilikom definiranja procedure provođenja destilacije uz repičino ulje korišteno je rafinirano suncokretovo ulje koje je također dobiveno iz pogona Zvijezda d.o.o.

3.2.2. Materijal potreban za proces destilacije

- 500 ml repičinog ulja
- Lijevak i laboratorijska čaša za ulje
- Usitnjeni led (2-3 kg)
- Destilirana voda
- Laboratorijska čaša za vodu
- Plamenik
- Termometar
- Baysilon pasta
- Grijač
- Pumpa
- Infracrvena žarulja (150 W)
- Boca s dušikom
- Inox klame
- Željezna postolja s držačima

3.2.3. Reagensi

Za provedbu eksperimentalnog dijela rada korišteni su sljedeći reagensi i otapala:

- octena kiselina
- izooktan
- kalijev jodid
- škrob
- natrijev tiosulfat
- dietil eter
- etanol
- natrijev hidroksid
- fenolftalein

- anisidin
- kalijev hidroksid
- natrijev hidrogensulfat monohidrat

3.3. Metode rada

3.3.1. Provođenje procesa destilacije na repičinom ulju

Proces destilacije pri različitim temperaturama i vremenu proveden je na dekoloriranom repičinom ulju. Za proces je bio potreban materijal naveden u poglavlju 3.2.2. a proces se provodio po proceduri navedenoj u poglavlju 4.4.

3.3.2. Određivanje peroksidnog broja (PB)

Peroksidni broj (PB) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije biljnih ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ispitivanih biljnih ulja određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2017) .

Pripremljena je smjesa otapala octene kiseline i izooktana u omjeru 3:2 (V:V). U Erlenmayerovu tikvicu izvagano je 5 g uzorka i zatim otopljeno u 50 mL unaprijed pripremljene smjese otapala. Nakon dodatka 0,5 mL zasićene otopine kalijevog jodida, začepljena tikvica s otopinom miješana je 1 min ± 1 s, nakon čega je reakcija prekinuta dodatkom 100 mL destilirane vode. U dobivenu otopinu je dodano 0,5 mL indikatora, otopine škroba, te je otopina titrirana natrijevim tiosulfatom, koncentracije 0,01 mol L⁻¹, do obezbojenja. Peroksidni broj izražen je u milimolima aktivnog kisika po kilogramu (mmol O₂ kg⁻¹), a izračunat je prema jednadžbi [1].

Vrijednost peroksidnog broja (PB) izračunava se prema jednadžbi:

$$PB = \frac{V - V_0}{m} \times 5 \quad [1]$$

gdje je:

V - volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju (mL)

V₀ - volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m - masa uzorka ulja (g).

3.3.3. Određivanje slobodnih masnih kiselina

Kiselost biljnih ulja nastaje kao rezultat hidrolize triacilglicerola u prisustvu vode, a izražena je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina. Nastale slobodne masne kiseline (SMK) u uljima određene su standardnom metodom (HRN EN ISO 660:2010) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. U Erlenmayer-ovu tikvicu odvagano je oko 10 g uzorka i zatim otopljeno u 50 mL prethodno neutralizirane smjese otapala dietil etera i etanola u omjeru 1:1 (V:V). Pripremljena otopina titrirana je natrijevim hidroksidom do promjene boje indikatora, fenolftaleina (boja se mora zadržati najmanje 15 s). Rezultat se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema jednadžbi [2]:

$$SMK (\% \text{ oleinske kiseline}) = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m} \quad [2]$$

gdje je:

V - utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL)

c - koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju (mol L^{-1})

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

m - masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

3.3.4. Spektrofotometrijska analiza u UV području

Spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području daje informaciju o kakvoći, stanju očuvanosti te o promjenama u uljima uzrokovanim tehnološkim postupcima. U slučaju fotooksidacije i autooksidacije, vezanje kisika na lanac višestruko nezasićene (polinezasićene) masne kiseline izaziva premještanje dvostruke veze iz izoliranog u konjugirani položaj. Konjugirane dvostruke veze apsorbiraju energiju ultraljubičastog zračenja, što omogućuje procjenu stupnja oksidiranosti ulja putem K - vrijednosti.

Od homogenog uzorka, bez nečistoća odvaže se 0,1 g u odmjernu tikvicu od 10 mL. Tikvica se zatim do oznake napuni s izooktnom spektrofotometrijske čistoće. S priređenom otopinom napuni se kvarena kiveta s duljinom prolaza zrake 1 cm te se na UV/Vis spektrofotometru mjere ekstinkcije pri valnim duljinama od 232 nm do 270 nm.

Koeficijenti ekstinkcije pri raznim valnim duljinama računaju se prema jednadžbi [3]:

$$K\lambda = \frac{E\lambda}{c \times s} \quad [3]$$

gdje je:

$K\lambda$ – specifična apsorbancija pri valnoj duljini λ

$E\lambda$ – izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini λ

c – koncentracija otopine u $\text{g } 100 \text{ ml}^{-1}$

s – duljina puta zrake u cm.

Vrijednost ΔK izračunava se prema jednadžbi [4]:

$$\Delta K = Km - \frac{K_{m-4} - K_{m+4}}{2} \quad [4]$$

gdje je:

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

3.3.5. Određivanje anisidinskog broja

Anisidinski broj (AB) omogućava direktno određivanje količine ne hlapljivih karbonilnih spojeva, a predstavljaju sekundarne produkte oksidacije ulja (aldehidi) koji su nastali razgradnjom nestabilnih primarnih produkata oksidacije (hidroperoksidi). Nastali ne hlapljivi karbonilni spojevi negativno utječu na senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja. Iz vrijednosti AB može se procijeniti održivost jestivog ulja, veća vrijednost ovog broja ukazuje na slabiju održivost ulja. Smatra se da biljno ulje dobre kvalitete treba imati vrijednost anisidinskog broja manju od 10 (nema ograničenja u zakonskom propisu). Anisidinski broj (AB) određivan je prema standardnoj metodi (HRN EN ISO 6885:2016).

Za analizu je pripravljena otopina uzorka. $4 \pm 0,001$ g ulja ili masti (prethodno otopljene) izvagano je u odmjernu tikvicu od 25 mL i otopljeno u 5 do 10 mL izooktana, nakon čega je tikvica nadopunjena izooktanom do oznake.

Za pripremu neizreagiranog uzorka, A0 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml uzorka ulja i 1 ml octene kiseline, a zatim je začepljena epruveta protresena na vortex mikseru u vremenu od 10 s. Nakon toga je epruveta s uzorkom odložena u mračni prostor točno 8 min. U sljedeće 2 min uzorak je prenesen u kivetu, postavljen u spektrofotometar i nakon točno 10 ± 1 min ($8+2$ min) izmjerena je apsorbancija.

Za pripremu izreagiranog uzorka, A1 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml uzorka ulja i 1 ml reagensa s anisidinom, a zatim proveden postupak prema prethodno objašnjenjnoj proceduri.

Reagens s anisidinom pripremljen je u odmjernoj tikvici od 50 mL, otapanjem 0,125 g p-anisidina u 99 %-tnoj octenoj kiselini, te dopunjavanjem do oznake. Pripremljeni reagens potrebno je zaštititi od izravne svjetlosti.

Za pripremu slijepa probe, A2 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml izooktana i 1 ml reagens s anisidinom te je zatim proveden postupak prema prethodno objašnjenom postupku.

Anisidinski broj izračunat je prema jednadžbi [5]:

$$AB = \frac{100 Q V}{m} [1,2(A1 - A2 - A0)] \quad [5]$$

gdje je:

Q - konstanta, u g mL⁻¹ (Q = 0,01 g mL⁻¹)

V - volumen pripravljene otopine uzorka, u mL (V = 25 mL)

m - masa uzorka ulja (g)

A0 - apsorbancija za neizreagirani uzorak

A1 - apsorbancija za izreagirani uzorak

A2 - apsorbancija za slijepu probu.

3.3.6. *Određivanje sastava masnih kiselina*

Sastav masnih kiselina u uzorcima ulja i masti određivan je plinskom kromatografijom. Masne kiseline u uzorcima najprije su prevedene u metilne estere prema standardnoj HRN EN ISO 5509:2004 metodi.

U epruveti je otopljeno 60 mg uzorka ulja ili masti u 4 mL izooktana. Zatim je dodano 200 µL metanolne otopine KOH (c = 2 mol L⁻¹) te je epruveta snažno protresena oko 30 sekundi. Nakon što se reakcijska smjesa izbistrila i na dnu odvojio glicerolni sloj, u epruvetu je dodan 1 g natrijevog hidrogensulfata monohidrata za neutralizaciju. Bistri supernatant prebačen je u staklenu vijalu.

Analiza dobivenih metilnih estera provedena je na plinskom kromatografu Agilent Technologies 6890N Network uz plameno-ionizacijski detektor (Agilent, Santa Clara, SAD). Korištena je kapilarna kolona DB-23 (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm), a plin nosioc bio je helij; uz protok od 1,5 mL min⁻¹ i split 1:75. Temperatura injektora postavljena je na 250°C, a

detektora na 280°C. Temperatura kolone programirana je da raste 4°C min⁻¹ od 120°C do 160°C, te 10 °min⁻¹ od 160 do 190°C.

Masne kiseline identificirane su usporedbom retencijskih vremena njihovih metilnih estera s retencijskim vremenima metilnih estera iz komercijalnih standarda poznatog sastava. Udio masnih kiselina izražava se kao % od ukupnih masnih kiselina, a izračunat je metodom normizacije površina ispod pikova.

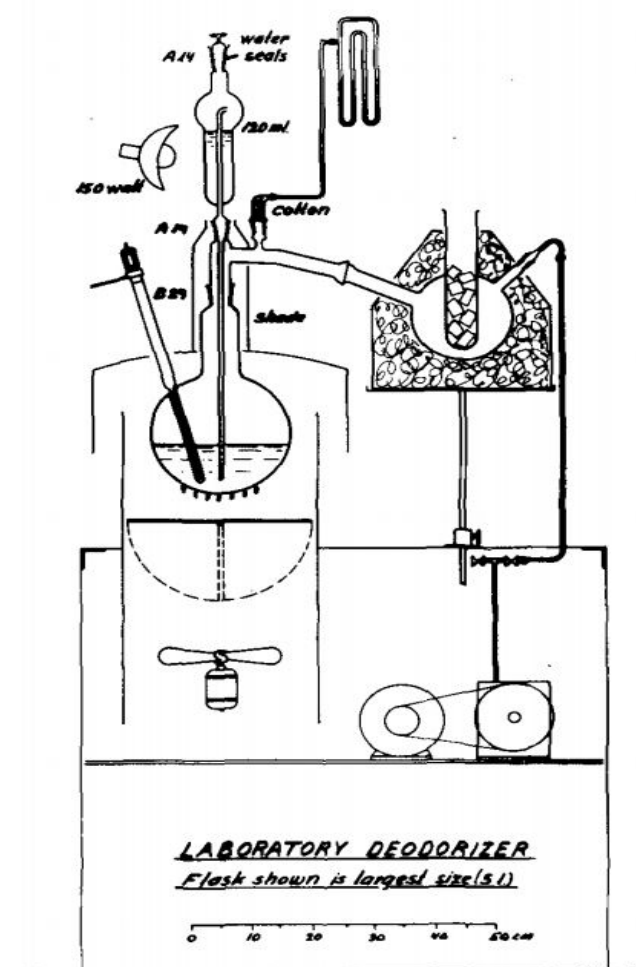
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Projektiranje aparature za destilaciju

Prilikom projektiranja aparata za destilaciju poslužili smo se radovima:

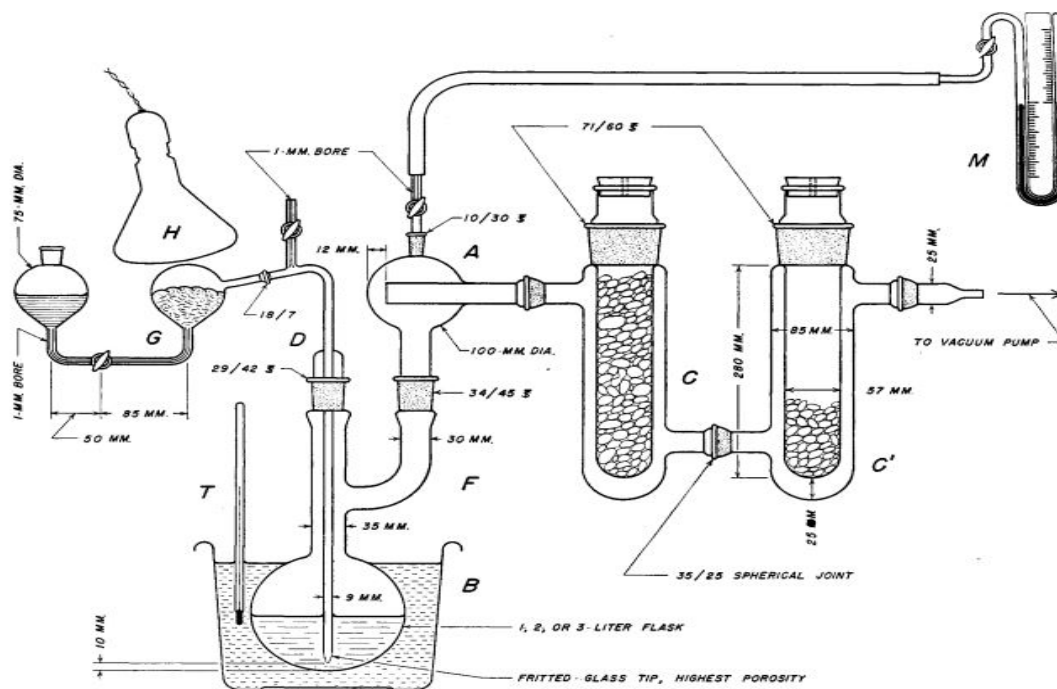
- A- Laboratorijski deodorizator (slika 2),
- B- Laboratorijski deodorizator za masti i ulja (slika 3)
- C- Učinci deodorizacije na stabilnost biljnih ulja (slika 4).

Autori su u radovima opisivali opremu koju su koristili, razloge zašto su odabrali neki način rada te isticali probleme s kojima su se susreli.

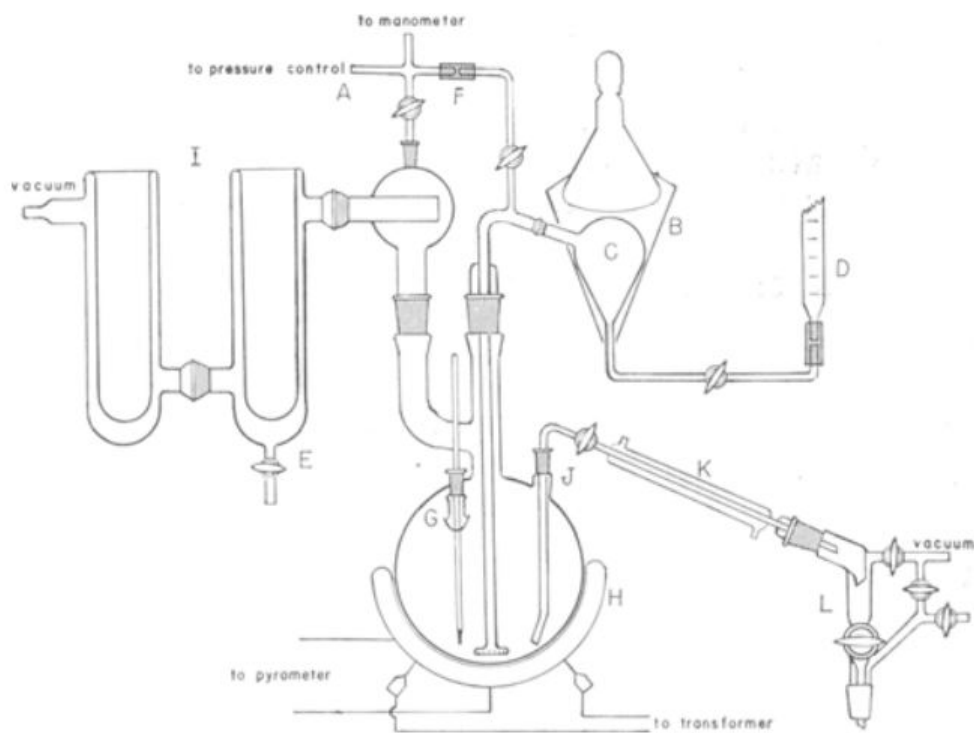


Slika 2. Laboratorijski deodorizator (Heide-Jensen, 1963)

Budući da je rad C modifikacija rada B principi samih uređaja jako su slični što se vidi na slikama 3 i 4.



Slika 3. Laboratorijski deodorizator za masti i ulja (Bailey i Feuge, 1943)



Slika 4. Učinci deodorizacije na stabilnost biljnih ulja (Baldwin, 1948)

Prema radu A projektirali smo generator pare na koji se nastavlja parna cijev. Autori ovog rada ističu kako su brzinu pare kontrolirali podešavanjem udaljenosti između 150 W radijatora i stakla. Iz rada C uočavamo da su se autori koristili s 250 W infracrvenom žaruljom kako bi osigurali toplinu koja je potrebna za isparavanje. Ističu kako se voda koja idu u generator pare može prokuhati pa držati u ozračju bez kisika pomoću lukovica punjenih vodikom ili dušikom (Baldwin, 1948; Heide-Jensen, 1963).

U pokusima koje smo provodili koristili smo obične žarulje od 150 i 250 W kao i infracrvenu žarulju od 250 W. Došli smo do zaključka da se temperatura vode od 60°C u generatoru pare do početka deodorizacije najbolje održava sa 150 W infracrvenom žaruljom. Iz rada C doznajemo da se efikasnost zagrijavanja infracrvenom lampom povećava metalnim okvirom (Baldwin, 1948). U ovom radu nismo koristili metalni okvir za povećavanje efikasnosti već u procesu kada je potrebno oko generatora stavljamo aluminijsku foliju koja ide sve do infracrvene lampe.

Sustav za dušik smješten je dijelom u generatoru pare a drugi dio se veže za trokraki vakuumski ventil s pomoću kojega se dušiku otvara put u tikvicu s uljem.

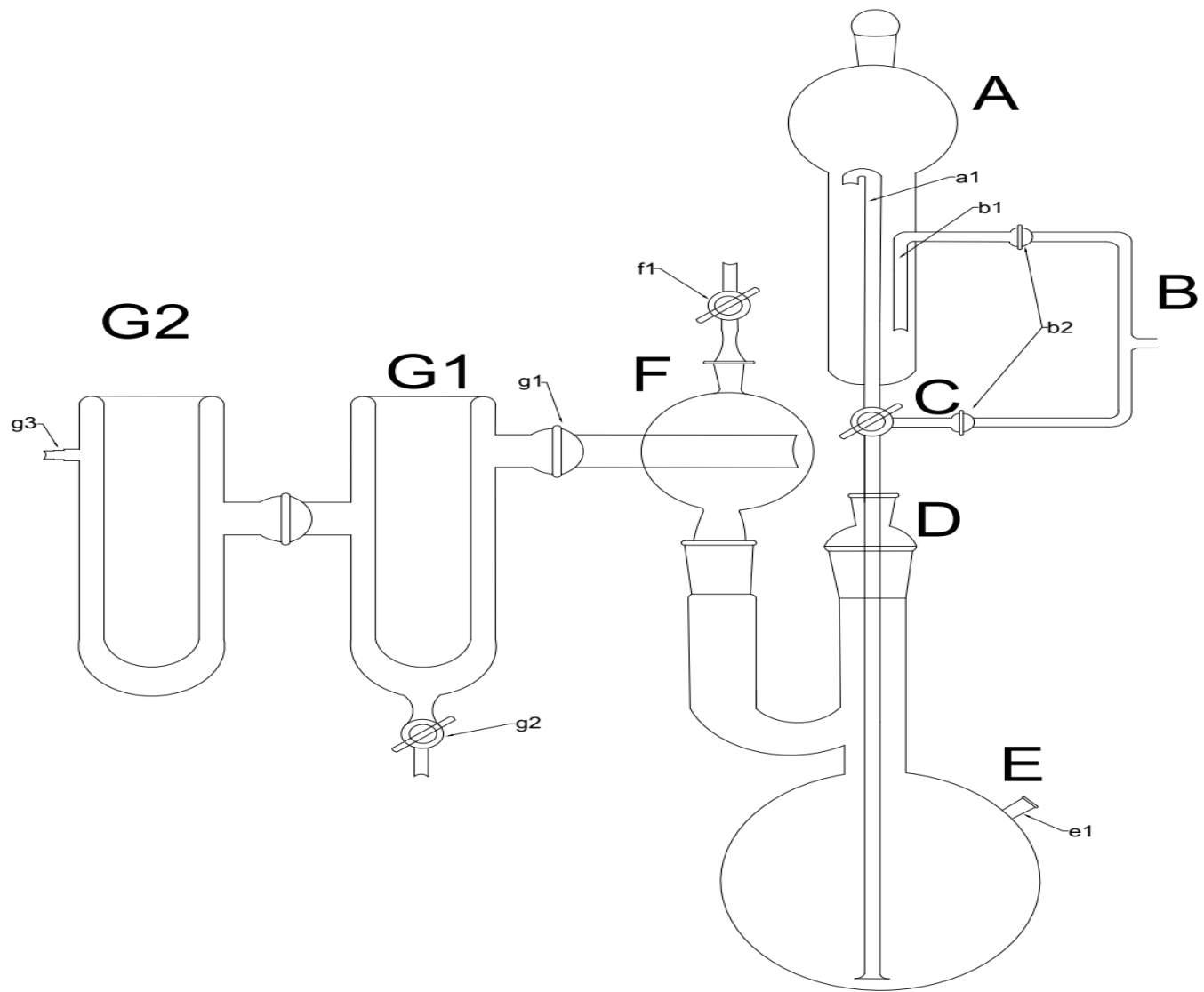
Prema radu A projektirana je tikvica, iz tikvice za destilaciju tipa Claisen i autor ističe da može biti bilo kojeg željenog kapaciteta od 1000 do 3000 ml. U našem slučaju odabrali smo tikvicu kapaciteta 2000 ml (Heide-Jensen, 1963). Po savjetima autora Bailey na tikvici smo napravili otvor za termometar, tako da u bilo kojem trenutku možemo imati uvid u temperaturu ulja. Autor također ističe da unatoč tome što se koristila mala količina masti za podmazivanje i što se samo 1/3 zglobova podmazivala došlo je do kontakta vrućeg ulja s masti. Zato predlaže da se koriste vratni zglobovi A29 duljine 45 mm (Bailey i Feuge, 1943).

Autor Bailey i Feuge ulje u tikvici su zagrijavali pomoću uljne kupelji s termometrom koji pokazuje temperaturu kupelji, dok autor Baldwin koristi grijaći plašt. Varijabilni transformer je pričvršćen na pirometar što omogućuje jednostavan i točan način zagrijavanja ulja (Bailey i Feuge, 1943; Baldwin, 1948). U našem slučaju način zagrijavanja je pomoću grijača marke Electrothermal u koji se umetne tikvica i podešavanjem jačine grijača upravljamo zagrijavanjem.

Hvatač pare projektiran je prema radu C. Autor ističe kako je važno da svi putevi kuda prolazi para budu dovoljno veliki kako bi se izbjegao značajan pad tlaka kroz sustav. Iznad hvatača pare nalazi se ventil koji omogućuje ulaz zraka da se razbije vakuum (Baldwin, 1948).

U radovima B i C kao kondenzator se koriste ledene kupelji koje su ohlađene smjesom suhog leda i acetona ili suhim ledom u prahu. Autori spominju kako je većinom jedno punjenje kondenzatora ledom dovoljno tijekom cijele deodorizacije, ali važno je naglasiti da su oni provodili deodorizacije u trajanju od 30 do 60 minuta. Kod deodorizacija koje traju duže (npr. 04:30 h) potrebno je dodati novi led po potrebi tijekom procesa. Autori su imali dva kondenzatora pri čemu je drugi koristio kao sigurnosni uređaj kako bi zaštitio pumpu u slučaju kvara prvog kondenzatora, a ističu da se praktično cijeli kondenzat skuplja u prvom kondenzatoru. Na drugom kondenzatoru se nalazi otvor na koji se spaja pumpa (Bailey i Feuge, 1943; Baldwin, 1948).

Prema nacrtu (slika 5) izrađenom u Autocadu staklopuhač iz tvrtke Deotolab ispuhao je od stakla cijelu aparaturu. Uređaj je u potpunosti izrađen od Pyrex jedinica opremljen okruglim sfernim zglobovima i vakuumskim ventilima (slika 6).



Slika 5. Nacrt aparature za destilac



Slika 6. Aparatura za destilaciju

4.2. Opis opreme za destilaciju

Opreman za destilaciju prikazana je u videu 1.

Generator pare (A) je kapaciteta 120 ml (slika 7). Sastoji se od okruglog dijela na vrhu koji je zatvoren sa staklenim vakuumskim čepom NS 24/40 i vodoravnog dijela kapaciteta 170 ml koji je graduiran od 0 do 100 podijeljen na 1/10. U njemu je smještena parna cijev (a1) promjera 9 mm blago zakrivljena na vrhu. S ovim se sprječava ulazak vode u cijev kada se puni generator pare. Također se u vodoravnom dijelu generatora nalazi i cijev (b1) koja dolazi iz sustava za dušik. Cijeli sustav za dušik (B) promjera je 8 mm i povezan je s dva sferna vakuumska zgloba S13 (b2) za generator pare. Jedan dio se proteže kroz generator pare a drugi dio se spaja na trokraki vakuumski ventil koji mu zauzimanjem položaja 3 (slika 9) otvara ulaz u tikvicu.



Slika 7. Generator pare i sustav za dušik

Vakuumski ventil (C) može zauzeti tri pozicije prikazane na slikama 8,9 i 10. Zauzimanjem pozicije 1 zatvoren je ulaz prema tikvici a otvoren prema generatoru pare i sustavu za dušik (slika 8). Ovu poziciju zauzimamo prilikom punjenja generatora pare destiliranom zagrijanom vodom, to može biti na samom početku kada pripremamo sustav za destilaciju ili tijekom procesa destilacije kada dodajemo zagrijanu vodu u sustav svako 45 minuta što je detaljno opisano u poglavlju 4.4. Također, u ovu poziciju postavljamo kada je završio proces deodorizacije i zatvaramo dotok pare u sustav s uljem, tj. tijekom hlađenja ulja pod vakuumom.



Slika 8. Trokraki vakuumski ventil- pozicija 1

U poziciju 2 se postavlja na početku procesa deodorizacije (slika 9). Ova pozicija otvara dotok pare koja iz generatora putuje kroz parnu cijev i odlazi u tikvicu s ugrijanim uljem što označava početak procesa deodorizacije.



Slika 9. Trokraki vakuumski ventil- pozicija 2

Pozicija 3 zatvara prolaz između generatora pare i tikvice a otvara prolaz sustavu za dušik prema tikvici (slika 10). Trokraki vakuumski ventil se postavlja u ovu poziciju kada ulje nakon hlađenja propuhujemo s dušikom.



Slika 10. Trokraki vakuumski ventil- pozicija 3

Nakon trokrakog vakuumskog ventila proteže se parna cijev (D). Parna cijev je na dnu otvorena s malim rupicama promjera 2 mm koje omogućuju izlazak pare u ulje, a udaljena je 10 mm od dna tikvice (slika 11). Tikvica (E) je projektirana prema tipu tikvice Claisen (slika 12). Kapacitet joj je 2000 ml, dva grla su visine 120-150 mm a promjera 40 mm. Vratni zglobovi su A29, čija duljina iznosi 45 mm. Na tikvici je napravljen otvor za termometar (e1), tako da se u bilo kojem trenutku može imati uvid u temperaturu ulja.



Slika 11. Dno parne cijevi



Slika 12. Tikvica i parna cijev

Hvatač pare (F) ima okrugli oblik promjera 100 mm (slika 13). Unutar njega se proteže cijev kroz koju pare putuju i kondenziraju se u ledenim kupeljima. Cijev je promjera 28 mm i nalazi se udaljena 12 mm od stijenke.



Slika 13. Hvatač pare

S ovako projektiranim hvatačem pare spriječili smo mogućnost da ulje u slučaju burne reakcije može dospjeti u destilat. Na vrhu hvatača pare nalazi se ventil (f1) koji omogućuje otpuštanje vakuuma.

Na hvatač pare je pričvršćena ledena kupelj staklenim sfernim zglobovima (g1) pričvršćen inox klemama S35. Ledene kupelji (G1, G2) su kondenzatori i imaju dupli plašt, vanjski promjer je 85 mm a unutarnji 56 mm. Između dva plašta se skuplja destilat a unutrašnjost kondenzatora koja je otvorena i nema kontakt s destilatom ispunjena je usitnjenim ledom. Na dnu prve kupelji se nalazi ventil (g2) koji omogućuje ulaz zraka da se razbije vakuum i za opuštanje destilata tijekom procesa ako je potrebno ili na kraju procesa deodorizacije (slika 14). Drugi kondenzator (G2) funkcionira kao sigurnosni uređaj kako bi zaštitio pumpu u slučaju kvara prvog kondenzatora, tj. ako bi došlo do prekomjernog skupljanja destilata u prvom kondenzatoru da se može destilat skupiti u drugom (slika 15). Na vrhu drugog kondenzatora smješten je otvor (g3) na koji se spaja pumpa.



Slika 14. Vakuumski ventil



Slika 15. Ledena kupelj

4.3. Definiranje procedure provođenja destilacije

U prvom dijelu određivali smo na kojoj jačini zagrijavati ulje s pomoću grijača da bi postigli željenu temperaturu. Uočili smo da postavljanjem grijača na jačinu 10 ulje za vrijeme od 20 minuta postigne temperaturu od 200°C. Željenu temperaturu od 200°C uspjeli smo održavati kroz određeni vremenski period smanjivanjem grijača na jačinu 6. Po potrebi kada se

temperatura povećava ili opada grijač smo smanjivali ili pojačavali do određene jačine. Za temperaturu od 240°C potrebno je 30 minuta da grijač postavljen na jačinu 10 zagrije ulje.

Prema radovima A i C doznajemo da se zagrijavanje i održavanje određene temperature može postići pomoću žarulje jačine od 150 W (Baldwin, 1948; Heide-Jensen, 1963). Pomoću ove žarulje nije se uspjela dobiti potrebna količina pare ali zamjenom infracrvene žarulje od 150 W, koja grije 50% više od obične žarulje, uspjeli smo dobiti dovoljnu količinu pare kroz određeno vrijeme. Iz toga razloga preporučuje se upotreba infracrvene žarulje od 150 W s pomoću koje smo uspjeli održavati temperaturu vode zagrijanu na 60°C do početka deodorizacije. Uočili smo ako je temperatura vode veća od 70°C, zbog razlike u tlakovima, dolazi do burnog vrenja. Zato voda koja se dodaje na početku procesa mora biti temperature 60°C jer je tlak prenizak i prilikom otvaranja dotoka pare dolazi do burnog vrenja prilikom čega voda odlazi u ulje i ulje na kraju završava u generatoru pare.

Uočili smo da nakon 45 minuta voda prestaje isparavati i prestaje destilacija, tada je potrebno dodati još vode zagrijane na temperaturu od 70°C (video 2). Vodu dodajemo do oznake 30 ml jer u protivnom, zbog velike količine vode, prilikom vrenja voda odlazi u ulje.

Tijekom provođenja procesa deodorizacije događalo se da voda, nakon što je prestala destilacija, krene naglo s vrenjem pri čemu dio vode završi u cjevčicama za dušik (video 3). Pri sljedećem mijenjanju položaja ventila voda bi ulazila u parnu cijev. To je rezultiralo burnoj reakciji u tikvici s uljem nakon čega bi ono završilo u generatoru pare. Došli smo do zaključka da vodu treba ukloniti, tako da u slučaju da dođe do navedene burne reakcije treba postupiti na sljedeći način. Kako je navedeno da svakih 45 minuta treba dodati vodu, prilikom čega otpuštamo vakuum, u tome trenutku brzo treba rastaviti sustav za dušik. Sve cijevi se trebaju posušiti od vode posebno dio koji se nalazi kod trokrakog ventila. Ponovno sastavimo sve i možemo otvoriti dotok pare na način opisan u poglavlju 4.4.

Kod snižavanja tlaka važno je da se vakuum dozira lagano, jer naglim snižavanjem tlaka dolazi također do burne reakcije. Kada tlak padne oko 150 mbara kreće vrenje pri čemu treba pažljivo dozirati vakuum.

Također ako ne postignemo tlak manji od 50 mbara, nemamo dovoljno potreban vakuum pa nam se pare ne mogu kondenzirati nego se vraćaju natrag u ulje. U ovom slučaju treba zaustaviti destilaciju jer ulje burno krene reagirati u tikvici.

Usitnjeni led u ledenim kupeljima koji dodajemo na samom početku potrebno je mijenjati po potrebi tijekom procesa deodorizacije. Budući da se led topi mora se voditi računa da omjer vode i leda uvijek bude 50/50. S pomoću velike kapalice odvojimo vodu i prazni prostor napunimo ledom po potrebi više puta tijekom procesa deodorizacije.

Jestivo ulje je najbolje skladištiti na tamnom mjestu, pri nižim temperaturama i u atmosferi inertnog plina. Inertni plin koji se najčešće koristi jeste dušik s čijim se dodatkom u ulje smanjuje kisik na površini. S ovim se sprječava nastajanje hidroperoksida što u konačnici rezultira povećavanjem roka trajnosti (Crapiste i sur., 1999).

Budući da analize nisu rađene neposredno nakon završetka deodorizacije morali smo ih na siguran način skladištiti. Proces deodorizacije završavali smo hlađenjem ulja, a prije skladištenja u tamne boce ulje smo obvezno morali zasiti s dušikom. Odredili smo da se kroz period od 10 minuta ulje zasiti s dušikom s izlaznim tlakom od 1-1,5 bar. Na ovaj način osiguravamo sigurno skladištenje ulja kroz duži period.

Kod skladištenja destilata u par slučajeva dolazilo je do kondenziranja po unutrašnjim stijenkama kondenzatora što je prikazano u videu 4 pa smo se morali poslužiti s 10 ml rekuperiranim heksanom. S pomoću heksana smo isprali ledene kupelji i prikupljali destilat. Važno je da se takav uzorak zabilježi i količina heksana koju smo dodali oduzme od konačnog volumena da bismo dobili točan uvid koliko se destilata dobilo nakon deodorizacije.

Iz svih navedenih iskustava odredili smo da se proces destilacije odvija na način opisan u poglavlju 4.4.

4.4. Procedura provođenja destilacije

- Prilikom sastavljanja staklenih dijelova deodorizatora podmazati 1/3 zglobova i šlifova sa Baysilone pastom
- Tikvicu za deodorizaciju napuniti s 500 ml ulja
- Ledene kupelji napuniti usitnjenim ledom
- Trokraki ventil postaviti u položaj 1 (slika 8)
- Generator pare napuniti s 80 ml (do oznake 30 ml) destilirane vode, temperature 65°C
- Upaliti infracrvenu žarulju i grijač na jačinu 10
- Upaliti pumpu i postići vakuum u sustavu (tlak ispod 50 mbara)

Ulje zagrijati do željene temperature kroz određen vrijeme:

- 20 minuta do temperature 200°C,
- 30 minuta do temperature 240°C.

Kada postignemo željenu temperaturu dodati paru sljedećim redom:

- Otpustiti vakuum (600-800 mbara)
- Trokraki ventil lagano postaviti u položaj 2 (slika 9)
- Grijač smanjiti na jačinu 6
- Lagano dodati vakuum i pratiti reakciju vode
- Kada tlak bude 50 mbara ili ispod 50 mbara staviti foliju preko generatora pare

U trenutku kada krene para računa se kao početak deodorizacije. Tijekom procesa pratiti temperaturu koja može varirati +/- 10°C a koja se regulira postavljanjem grijača na +/- 2 jačinu.

Svakih 45 minuta u sustav za destilaciju dodati voda zagrijanu na 70°C. Voda se dodaje na sljedeći način:

- Zatvoriti dotok pare postavljanjem trokrakog ventila u položaj 1 (slika 8)
- Otpustiti vakuum (600-800 mbara)
- Dodati destiliranu vodu (70°C) u generator pare do oznake 30
- Otvoriti dotok pare postavljanjem trokrakog ventila u položaj 2 (slika 9)
- Lagano dodati vakuum i pratiti reakciju vode u sustavu
- Kada uspostavimo vakuum (>50 mbara) stavljamo foliju preko generatora pare

Kada prođe odrađeno vrijeme (01:30 h, 03:00 h ili 04:30 h) trokraki ventil postaviti u položaj 1 i cijeli sustav podići u visinu tako da tikvicu bude izvan grijača. Tako pričvršćenu aparaturu hladnim pod vakuumom kroz 45 minuta.

Nakon hlađenja kroz period od 10 minuta ulje se zasiti s dušikom na sljedeći način kroz aparaturu:

- Iznad generatora pare skinuti stakleni čep
- Sustav za dušik otvoriti skidanjem gumenog čepa i montiranjem crijeva za dušik
- Otvoriti dušik s izlaznim tlakom od 1-1,5 bar
- Otpustiti vakuum
- Otvoriti ventil iznad hvatača pare
- Postaviti trokraki ventil u položaj 3 (slika 10)
- Ugasiti pumpu

Nakon 10 minuta zatvaramo dotok dušika, a ulje i destilat skladištimo u tamne boce i čuvamo na tamnom mjestu u atmosferi inertnog plina.

4.5. Optimiranje procesa destilacije repičinog ulja

Za proces destilacije korištena je procedura opisana u poglavlju 4.4. Koristili smo dekolirano repičino ulje koje smo dobili iz Zvijezde. Destilacija se provodila na dvije različite temperature i tri različita vremena prikazana u tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti deodorizacije

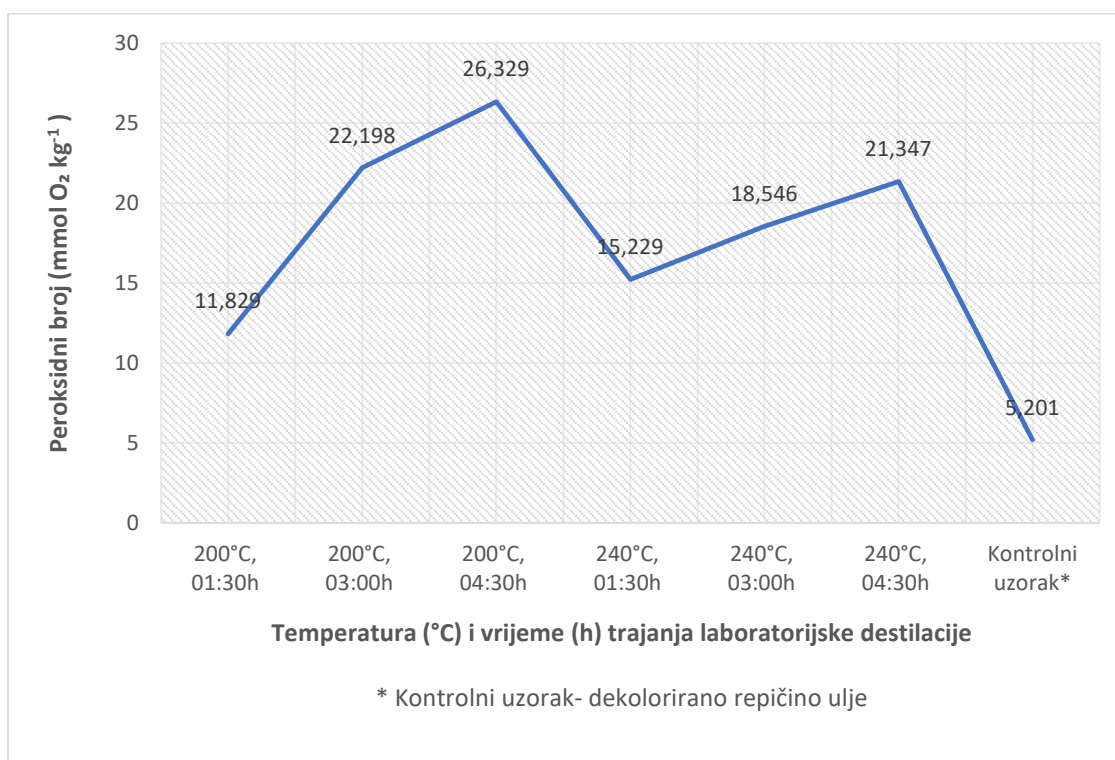
	Temperatura $\pm 10^\circ\text{C}$	Vrijeme
1.	200°C	01:30h
2.	200°C	03:00h
3.	200°C	04:30h
4.	240°C	01:30h
5.	240°C	03:00h
6.	240°C	04:30h

Nakon završetka procesa ulje i skupljeni destilat skladištili smo u tamne staklene boce i čuvali na tamnom mjestu. U tablici 2 prikazano je koliko se destilata skupilo ovisno o trajanju procesa i temperaturi.

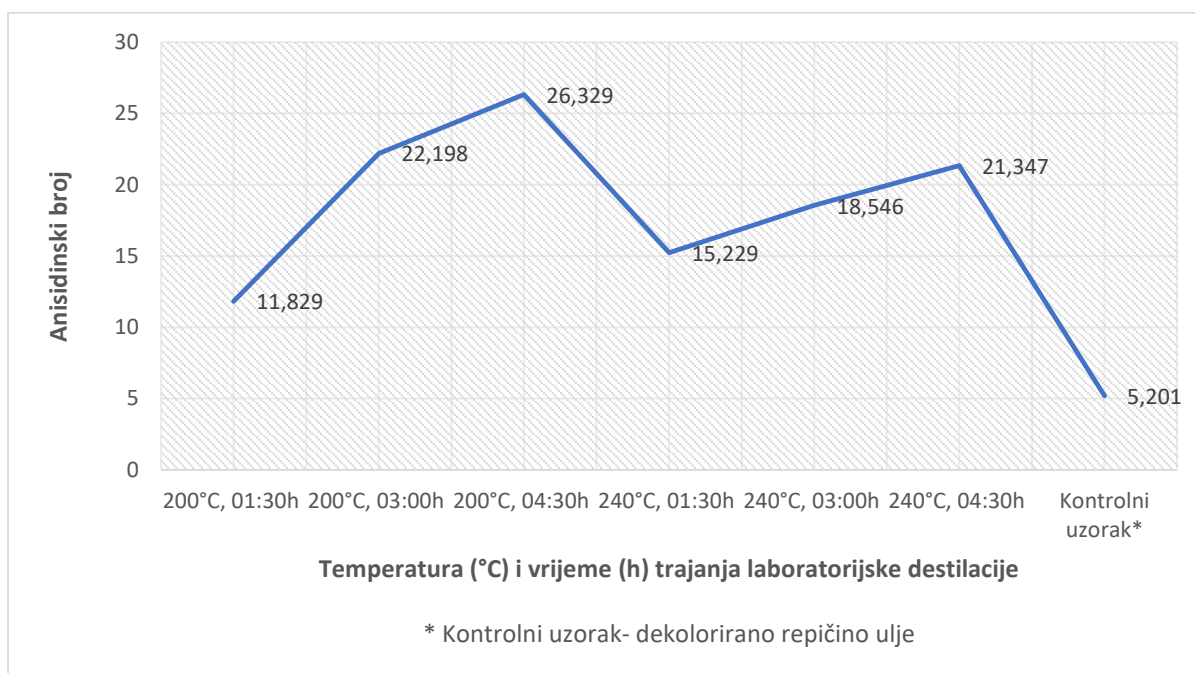
Tablica 2. Volumen skupljenog destilata

	Temperatura $\pm 10^\circ\text{C}$ / vrijeme	Skupljeni destilat
1.	200°C/ 01:30h	61 ml
2.	200°C/ 03:00h	118 ml
3.	200°C/ 04:30h	197 ml
4.	240°C/ 01:30h	47 ml
5.	240°C/ 03:00h	101 ml
6.	240°C/ 04:30h	160 ml

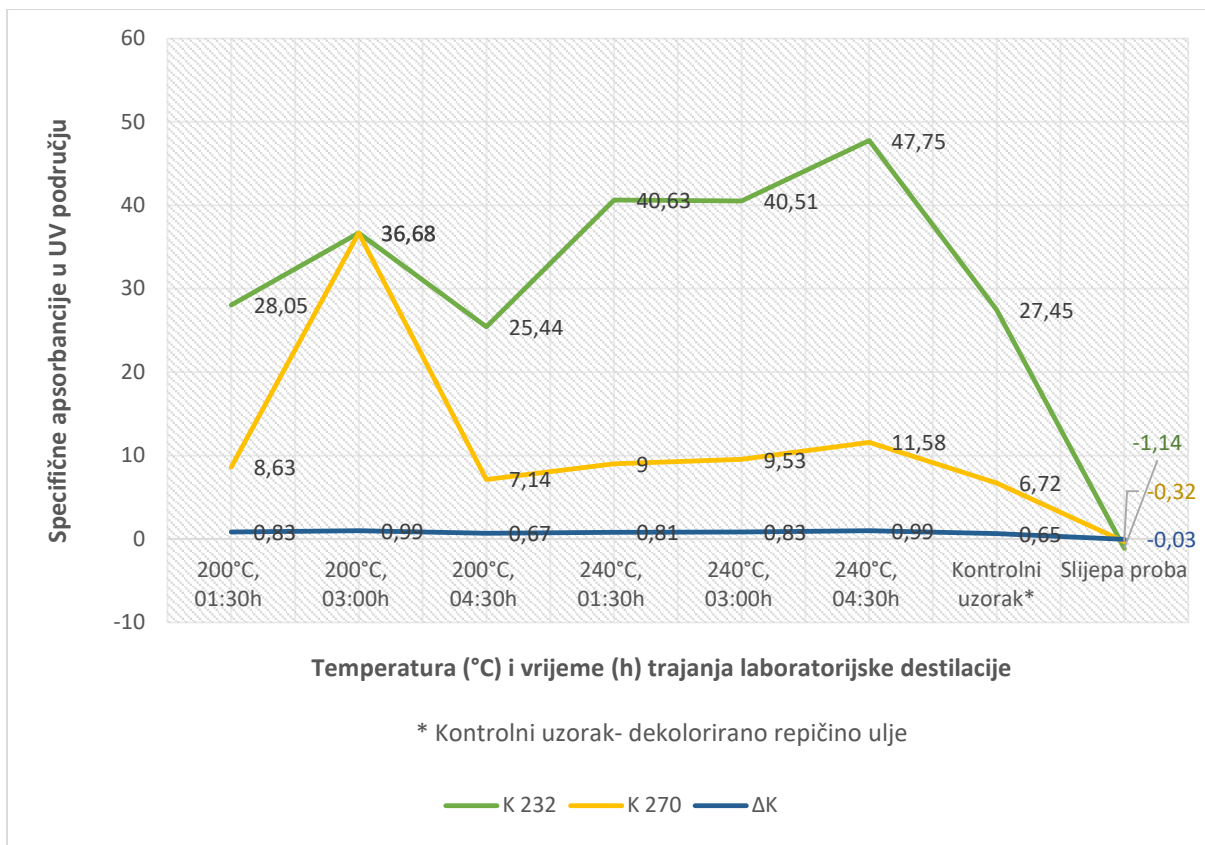
Nakon provedenih procesa deodorizacije, na različitim temperaturama i vremenu, određen je sastav masnih kiselina i praćene su hidrolitičke i oksidacijske promjene određivanjem peroksidnog broja, anisidinskog broja, apsorbancije u UV području u ulju te udjela slobodnih masnih kiselina ulju i u destilatu.



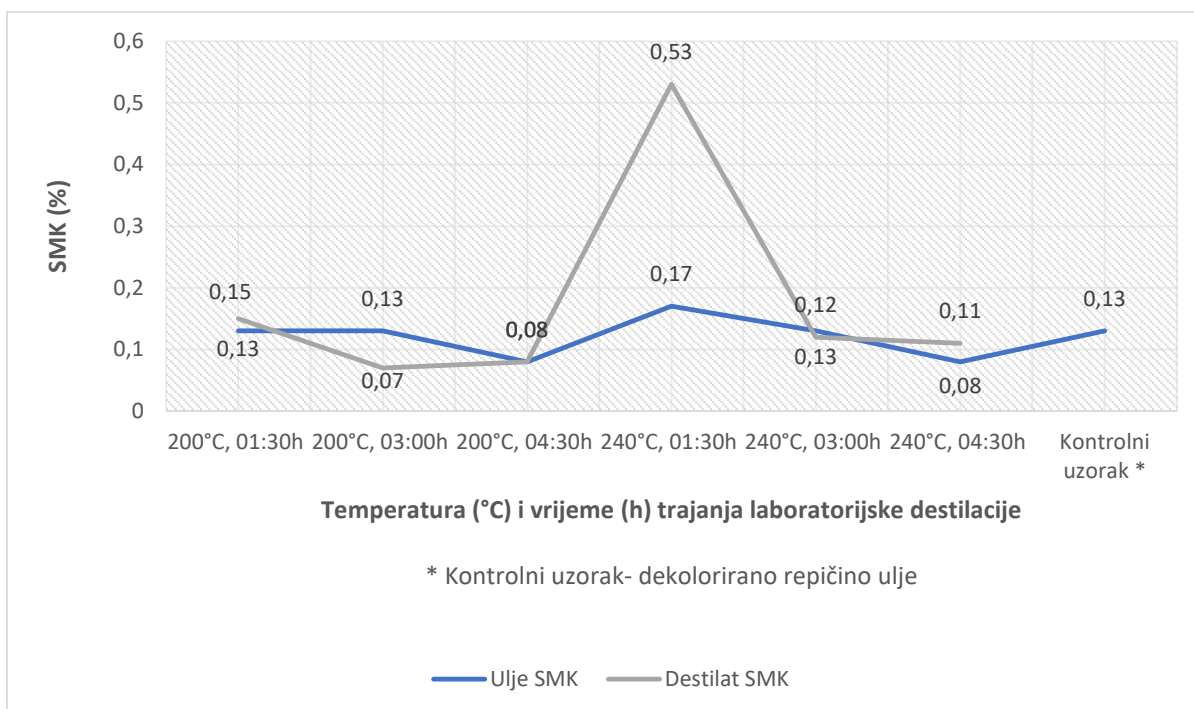
Slika 16. Utjecaj laboratorijske destilacije na peroksidni broj dekoliranog repičinog ulja



Slika 17. Utjecaj laboratorijske destilacije na anisidinski broj dekoliranog repičinog ulja



Slika 18. Utjecaj laboratorijske destilacije na specifične apsorbancije u UV području dekoloriranog repičinog ulja



Slika 19. Utjecaj laboratorijske destilacije na SMK dekoloriranog repičinog ulja

Važan indikator u procijeni kvalitete i roka trajnosti ulja jeste određivanje pokazatelja oksidacijskih promjena. Prilikom ovih promjena nastaju niskomolekularne komponente neugodnog mirisa i okusa koje su pokazatelj oksidativnog kvarenja ulja. Na oksidativno kvarenje ulja utječu visoke temperature, bez kojih se pojedine faze rafinacije ne bi mogle provesti, vrijeme izloženosti, prisutnosti kisika iz zraka te svojstva i kvaliteta sirovine. Ovisno o ovim parametrima mogu se očekivati veći ili manji negativni utjecaji (Guillerom i sur., 1999, Perker i sur., 2003). Tijekom skladištenja potrebno je ulje održavati hladnim te izbjegavati izloženost kisiku (Monoj, 2003).

Primarni produkti oksidacije masnih kiselina su hidroperoksidi, peroksidi i slobodni radikali koji u reakcijama autooksidacije djeluju kao katalizatori te ubrzavaju nastajanje daljnjih hidroperoksida. Njihovo nastajanje može se utvrditi određivanjem peroksidnog broja koji se iskazuje milimolima aktivnog kisika vezanog za 1 kg ulja (Velasco i sur., 2003). Prema Pravilniku (2019) u rafiniranom ulju vrijednost peroksidnog broja ne smije biti veća od 5 mmol O₂ kg⁻¹. Njegova vrijednost se povećava kada je ulje izloženo toplini, svjetlosti, kisiku iz zraka i tvarima s prooksidacijskim djelovanjem (Koh i Surh, 2015).

Iz slike 16 vidimo da je vrijednost peroksidnog broja za sve uzorke u skladu s Pravilnikom (2019) te da je ulje dobre kvalitete. Kod dekoloriranog repičinog ulja vrijednost nije u skladu s Pravilnikom (2019) i ukazuje na nastajanje primarnih produkata oksidacije masnih kiselina. Dekolorirano repičino ulje tijekom izrade ovog rada bilo je izloženo svjetlosti i kisiku iz zraka čemu se može pripisati velika vrijednost peroksidnog broja.

Budući da su hidroperoksidi vrlo nestabilne molekule i relativno se brzo razgrade, određivanje peroksidnog broja može se smatrati pouzdanim indikatorom samo u početnoj fazi oksidacijskog kvarenja. U fazi dekoloracije primarni produkti oksidacije se razgrađuju na sekundarne i oni se adsorbiraju na zemlju za bijeljenje. Ove procese pratimo određivanjem peroksidnog i anisidinskog broja, a smatra se da je određivanje anisidinskog broja pouzdanija mjera za stupanj oksidacije ulja jer sekundarni produkti oksidacije stabilniji su od peroksida koji nastaju tijekom primarne oksidacije ulja (Hodgson, 1996; Sebastijan i sur, 2014). Razgradnjom hidroperoksida nastaju sekundarni produkti oksidacije poput aldehida, ketona, alkohola, masnih kiselina i dr. U repičinom ulju sekundarni oksidacijski produkti nastaju odmah nakon nastajanja peroksida (Guillen i Cabo, 2002). Pokazatelji sekundarnih oksidacijskih produkata prikazani su na slici 17 izraženi kao vrijednost anisidinskog broja. Iz vrijednosti anisidinskog broja može se procijeniti održivost jestivog ulja, a veća vrijednost

ovog broja ukazuje na slabiju održivost ulja. Smatra se da biljno ulje dobre kvalitete treba imati vrijednost anisidinskog broja manju od 10 (nema ograničenja u zakonskom propisu). Iz rezultata prikazanih na slici 17 može se zaključiti da duže vrijeme izloženosti visokim temperaturama smanjuje održivost ulja. Najmanje odstupanje pokazuje uzorak tretiran 200°C u trajanju od 01:30 h, a uzorak tretiran 200°C u trajanju od 04:00 h ima najveću vrijednost anisidinskog broja.

Spektrofotometrijskom analizom u UV-području određuje se prisutnost konjugiranih diena kao primarnih produkata oksidacije i konjugiranih triena kao sekundarnih produkata oksidacije. Konjugirani sustavi triena i diena nastaju autooksidacijom ali i tijekom rafinacije (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980). Visoka apsorpcija na 232 nm ukazuje na prisutnost više peroksida, dok visoka apsorpcija na 270 nm ukazuje na ulje bogato sa sekundarnim produktima oksidacije (Fruzsina i sur., 2002). Iz slike 18 vidimo da je kod svih uzoraka bila veća apsorpcija na 232 nm nego kod 270 nm, što nam opet potvrđuje da je u svim uzorcima nastupila primarna oksidacija. Izuzetak je uzorak koji je bio izložen 200°C/03:00 h čija je vrijednost apsorpcije pri 270 nm znatno veća od ostalih vrijednosti. Vrijednost se podudara s rezultatima apsorpcije pri 232 nm pa se može zaključiti da je u ovome uzorku došlo do sekundarne oksidacije.

Parametar u procijeni kvalitete biljnih ulja je udio slobodnih masnih kiselina prikazano na slici 19. SMK nastaju hidrolitičkom razgradnjom ulja uz prisutnost vode i lipolitičkih enzima pri čemu se oslobađaju masne kiseline iz molekule glicerida. Da bi došlo do hidrolize potrebno je da se voda i ulje povežu, što je moguće uz visoki tlak i temperaturu od 260°C ili pri nižim temperaturama uz prisutnost surfaktanta, tvari koje smanjuju površinsku napetost. Što je veći udio slobodnih masnih kiselina, iskorištenje na jestivom ulju znatno je manje. Ulja koja su skladištena u nepovoljnim uvjetima imaju više vrijednosti udjela SMK i zbog toga su lošije kvalitete. SMK u jestivim uljima djeluju prooksidativno, te one u istoj molekuli imaju hidrofilne i hidrofobne grupe kao i preferenciju koncentriranja na površini jestivih ulja. Hidrofilne karboksi grupe slobodnih masnih kiselina smanjuju površinsku napetost jestivog ulja povećavajući tako difuziju kisika u ulju što vodi ka povećavanju oksidacije (Gupta, 2005; Choe i Min, 2006).

Prema Pravilniku (2019) za rafinirana ulja vrijednost SMK ne smije biti veća od 0,3%. U ovom radu udjel SMK u deodoriziranom repičinom ulju kreće se od 0,08 do 0,17% što je zadovoljavajuće.

Kod destilata vrijednosti se kreću od 0,08% pa sve do vrijednosti od 0,53%. Ovo odstupanje zapaženo je kod deodorizacije koja se provodila pri uvjetima 240°C/01:30 h. Rafinirana ulja s udjelom slobodnih masnih kiselina od 0 do 0,05% su značajno stabilnija za vrijeme transporta i skladištenja nego ulja s udjelom od 0,05 do 0,10% iako su oba primjera u normalnim prihvatljivim granicama za rafinirana ulja (Berger i sub, 1983).

Ulja i masti međusobno se razlikuju po sastavu masnih kiselina koje uglavnom dijelimo na zasićene i nezasićene masne kiseline (Kostik i sur., 2013). U ovom radu određen je sastav masnih kiselina u uzorcima nakon provedene destilacije s ciljem utvrđivanja promjena u njihovom udjelu i sastavu.

Prema Pravilniku (2019) u repičinom ulju od zasićenih masnih kiselina nalaze se palmitinska C 16:0 (2,5-7,0%) i stearinska C 18:00 (0,8-3,0%) kiselina (Tablica 3). Od jednostruko nezasićenih masnih kiselina najveći je udio oleinske C 18:1 kiseline (51,0-75,0%), te gadoleinske C 20:1 kiseline (0,1-4,3%). Od višestruko nezasićenih masnih kiselina nalazi se linolna C 18:2 (10,0-30,0%) i α -linolenska C 18:3 (4,0-14,0%).

Tablica 3. Sastav dominantnih masnih kiselina repičinog ulja prema Pravilniku (2019)

Repičino ulje	Udio masne kiseline (%)					
	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:1
	2,5-7,0	0,8-3,0	51,0-75,0	10,0-30,0	4,0-14,0	0,1-4,3

U tablici 4 prikazane su samo masne kiseline koje su prisutne u značajnom udjelu u uzorcima. Dominantna kiselina u svim uzorcima je oleinska (C 18:1) i vrijednost joj je unutar granica definiranih Pravilnikom (2019) i kreće se od 62,61-63,68%.

Dvije važne masne kiseline repičinog ulja su linolna masna kiselina (C18:2) i α -linolenska masna kiselina (C18:3). Vrijednostima definiranim Pravilnikom (2019) za linolnu kiselinu odgovaraju eksperimentalno dobiveni rezultati uzoraka ulja koji se kreću u rasponu 20,63-21,13%. Udio linolne kiseline u malim vrijednostima niži je kod uzoraka koja su bila izložena većim temperaturama kroz duže vrijeme.

Prilikom tretiranja uzoraka povišenom temperaturom kroz duži vremenski period dolazi do smanjivanja udjela nezasićenih masnih kiselina zbog oksidacijske razgradnje pri kojoj nezasićene masne kiseline prelaze u primarne i sekundarne produkte oksidacije. Tynek i suradnici (2001) te Cuesta i suradnici (1991) su utvrdili da uslijed povišene temperature dolazi do smanjivanja udjela linolne masne kiseline.

U skladu s Pravilnikom (2019) su i vrijednosti α -linolenska kiselina koje se kreću u rasponu 5,57-6,99% i udio se smanjuje kod uzoraka tretiranih duže vrijeme visokim temperaturama. Detektirana je i γ -linolenska kiselina čije se vrijednosti kreću od 0,05-0,95 te se povećava u uzorcima koji su tretirani duže vrijeme s visokim temperaturama.

Udio palmitinske (C 16:0) i stearinske (C 18:0) kiseline koji je detektiran unutar je granica definiranih Pravilnikom (2019) kao i udio gadoleinske (C 20:1) kiseline. U tablici 2 navedena je i udio eruka (C 22:1) kiseline koja je prisutna u svim uzorcima u udjelu od 0,07%, i u skladu je s Pravilniku (2019) koji definira dozvoljenu granicu do 2,0%.

Tablica 4. Sastav dominantnih masnih kiselina u uzorcima deodoriranog repičinog ulja

Udio masne kiseline (%)	200°C/01:30h	200°C/03:00h	200°C/04:30h	240°C/01:30h	240°C/03:00h	240°C/04:30h
	S.V.*	S.V.	S.V.	S.V.	S.V.	S.V.
C 16:0	4,60	4,61	4,62	4,60	4,62	4,63
C 18:0	1,66	1,67	1,68	1,67	1,68	1,68
C 18:1	62,61	62,66	63,80	62,65	62,91	62,95
C 18:2	21,13	21,01	20,98	20,94	20,77	20,63
C18:3n6	0,05	0,09	0,11	0,44	0,81	0,96
C 18:3n3	6,99	6,86	6,81	6,44	5,85	5,57
C 20:1	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
C 22:1	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

*srednja vrijednost uzoraka pojedinačno određenih dva puta

5. ZAKLJUČAK

- Uzorci tretirani s visokim temperaturama kroz duže vrijeme pokazuju sklonost oksidacijskim promjenama. Takva ulja gube na svojoj kvaliteti, nisu pogodna za skladištenje niti za konzumaciju.
- Udio linolne kiseline se smanjio kod uzoraka koji su bili izloženi duže vrijeme visokim temperaturama. Udio α -linolenska kiseline se smanjuje a udio γ -linolenska kiselina se povećava kod uzoraka izloženih duže vrijeme visokim temperaturama.
- Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da bi se destilacija hlapljivih komponenti trebala provoditi kraće vrijeme od 01:30 h i pri temperaturi od 200°C.

6. LITERATURA

- Anderson, D. (2005) A Primer on Oils Processing Technology. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Hoboken
- Bailey, A., Feuge, R. (1943) Laboratory Deodorizer for Fats and Oils. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, **15**, 280–281.
- Berger K.G., M.Maclellan and W.L. (1983) Leong Problems in the Bulk Handling and Transport of Edible Oils *J. Amer.Oil Chem. Soc.*, **60**.
- Baldwin, A. R. (1948) Effects of deodorization on the stability of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **25**, 33–35.
- Bockisch M. (1998) Fats and Oils Handbook, 1.izdanje, AOCS Press, USA, str.251-261
- Choe, E., Min, D.B. (2006) Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **5**, 169-186.
- Crapiste G. H., Bervedan M. I. V., Carelli A. A. (1999) Oxidation of Sunflower Oil During Storage. *J. Am.Oil Chem. Soc.* **76**
- Cuesta, C., Sanchez-Muniz, F.J., Hernandez, I. (1991) Evaluation of nonpolar methyl esters by column and gas chromatography for the assessment of used frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **68**, 443-445.
- Čorbo, S. (2008) Tehnologija ulja i masti. Bemust, Sarajevo.
- De Greyt, W., Kellens, M. (2005) Deodorization. U:Bailey's Industrial Oil and Fats Products 6thedition, Vol. **5**, (Shahidi, F.,ured.) <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/biofp>>, Pristupljeno 9. travnja 2019.
- Dimić, E., Turkulov, J. (2000) Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Fritsch, J. (1931) Raffinage des huiles. U: *Fabrication et Raffinage des Huiles Végétales*, Amédée Legrans, Pariz. str. 686
- Guillen M.D., Cabo N. (2002) Fourier transform infrared spectra dana versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.* **77**, 503-510.

Gupta, M.K. (2005) Frying Oils. U: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, (Shahidi, F., ured.) John Wiley & Sons, New Jersey

Heide-Jensen, J. (1963). A laboratory deodorizer. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **40**, 223–224.

HRN EN ISO 660:2010, Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.

HRN EN ISO 3960:2017, Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje peroksidnog broja – Jodometrijsko određivanje točke završetka.

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

HRN EN ISO 6885:2016, Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje anisidinskog broja.

Hodgson, A.S. (1996) Refining and bleaching. U: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, (Hui, Y.H., ured.), Wiley- Interscience Publication, New York/Chickester/Brisbane/Toronto/Singapore, str.157-212.

Koh, E., Surh, J. (2015) Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea. *Food Chem.* **174**, 467-472.

Kostik, V., Memeti, S., Bauer, B. (2013) Fatty acid composition of edible oils and fats. *J. Hyg. Eng. Des.* **4**, 112-116.

Lee, A.P., King, W.G. (1937) Oprema i metode za dezodoriranje jestivog ulja: Kratka povijesna skica. *Oil & Soap*, **14**, 263-269.

Oštrić Matijašević, B., Turkulov J. (1980) Tehnologija ulja i masti I dio, Univerzitet u Novom Sadu Tehnološki fakultet, Novi Sad.

Parker, T.D., Adams, D.A., Zhou, K., Harris, M., Yu, L. (2003) Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *J. Food Sci.* **68**, 1240-1243.

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

Rac, M. (1964) Ulja i masti, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd.

Rade D., Mokrovčak Ž., Štrucelj D. (1999) Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, Durieux, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, str. 24-45.

Sebastian, A., Ghazani, S.M., Marangoni, A.G. (2014) Quality and safety of frying oils used in restaurants. *Food Res. Int.* **64**, 420-423.

Swern, D. (1972) Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Zagreb. <<https://www.tehnologijahrane.com/knjiga/industrijski-proizvodi-ulja-i-masti-po-baileyju>> pristupljeno 05. travnja 2019.

Škevin, D. (2016) Kemija i tehnologija ulja i masti. Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Taylor, D. R. (2005) Bleaching. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons

Teh, S.S., Birch, J. (2013) Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis.* **30**, 26-31.

Tynek, M., Hazuka, Z., Pawlowicz, R., Dudek, M. (2001) Changes in the frying medium during deepfrying of food rich in proteins and carbohydrates. *J. Food Lipids.* **8**, 251-261.

Velasco, J., Andersen, M.L., Skibsted, L.H. (2003) Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chem.* **77**. 623-632.

7. PRILOZI

7.1. CD s videom 1,2,3,4

IZJAVA O IZVORNOSTI

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

Kristina Marić

Kristina Marić