

Osnovni parametri kvalitete i sastav masnih kiselina uljane repice

Ivanov, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:159:852354>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2021-10-26**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno–biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Mia Ivanov

6455/PT

Osnovni parametri kvalitete i sastav masnih kiselina uljane repice

Završni rad

Modul: Kemija i tehnologija ulja i masti

Mentor: izv. prof. dr.sc. Dubravka Škevin

Zagreb, 2016

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambno–biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija
Zavod za prehrambenu tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Osnovni parametri kvalitete i sastav masnih kiselina uljane repice

Mia Ivanov, 6455/PT

Sažetak:

Uljana repica, *Brassica napus L.*, je značajna kultura u Hrvatskoj i proizvodi se na 71 228 hektara zemlje. Važno je poznavati kvalitetu sjemena i ulja pri formiranju cijene sjemena, ali i konačnog proizvoda. Zato je cilj ovog rada utvrditi kvalitetu sjemena, udio vode i ulja u sjemenu i sastav masnih kiselina sirovih ulja proizvedenih ekstrakcijom iz kultivara uljane repice.

Rezultati istraživanja pokazali su kako sjeme sadrži oko 5% vode, a udio ulja je u rasponu od 44,34% do 50,69%. Ovi parametri upućuju da je sjeme vrlo dobre kvalitete. Najzastupljenija masna kiselina u svim uzorcima proizvedenih sirovih ulja bila je oleinska masna kiselina od 61,80% do 70,53%. Nakon nje su slijedile linolna masna kiselina prisutna u rasponu od 16,10% do 20,11%, te α -linolenska masna kiselina prisutna u udjelu od 6,82% do 9,46%. Omjer α -linolenske ($\omega 3$) i linolne ($\omega 6$) masne kiseline u analiziranom uljima je u rasponu od 1,95 do 3,45. Eruka masna kiselina je bila prisutna samo u 4 uzorka i to u vrijednostima nižim od 0,2%.

Ključne riječi: sjeme uljane repice, udio vode, udio ulja, sastav masnih kiselina

Rad sadrži: 23 stranice, 4 tablica, 40 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica

Prehrambno- biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: izv. prof. dr.sc. Dubravka Škevin

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

Rad predan: lipanj 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Final work

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

The basic parameters of quality and fatty acid composition of rapeseed

Mia Ivanov, 6455/PT

Abstract:

Rapeseed, *Brassica napus* L., is an important vegetable crop in Croatia and is being produced on 71,228 hectares of land. To form the prices of seeds and final products, it is important to know the quality of seed and oil. The main objective of this study is to determine the quality of seed, moisture content and oil content in seeds and fatty acid composition of crude oils produced by extraction from rapeseed.

Research results have shown that the seed contains about 5% moisture and the oil content is in the range of 44.34% to 50.69%. These parameters indicate that the seed has very good quality. The most common fatty acid in all samples of produced crude oils was oleic fatty acid, present in the range of 61.80% to 70.53%. Thereafter followed, linoleic fatty acid present in the range of 16.10% to 20.11% and α -linolenic fatty acid present in the range of 6.82% to 9.46%. The ratio of α -linolenic (ω 3) and linoleic (ω 6) fatty acid in the analyzed oils is in the range of 1.95 to 3.45. Erucic fatty acid was present only in 4 samples, in values lower than 0.2%.

Keywords: Rapeseed, moisture content, oil content, fatty acid composition

Thesis contains: 23 pages, 4 tables, 40 references

Original in: Croatian

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

Mentor: Dubravka Škevin, PhD, Associate Professor

Technical support and assistance: Klara Kraljić, PhD, Assistant Professor

Thesis delivered: June 2016

SADRŽAJ

1. UVOD	1.
2. TEORIJSKI DIO	2.
2.1. ULJANA REPICA	2.
2.2. VANJSKI UTJECAJI NA BILJKU I PLOD	3.
2.3. SASTAV MASNIH KISELINA	5.
2.3.1. GLICERIDNI SPOJEVI	5.
2.3.2. NEGLICERIDNI SPOJEVI	6.
3. EKSPERIMENTALNI DIO	8.
3.1. MATERIJAL	8.
3.2. ANALIZA SJEMENA	8.
3.2.1. Određivanje udjela vode i hlapivih tvari	8.
3.2.2. Određivanje udjela ulja	8.
3.3. ANALIZA ULJA	9.
3.3.1. Određivanje sastava masnih kiselina	9.
4. REZULTATI	10.
5. RASPRAVA	13.
6. ZAKLJUČAK	17.
7. LITERATURA	18.

1.UVOD

Uljana repica se ubraja među najstarije ratarske kulture, te je danas među pet najvažnijih uljarica u svijetu. U posljednjih 20 godina je porasla njena proizvodnja, kako zbog vrlo dobre iskoristivosti u proizvodnji biodizela, tako i zbog povoljnih karakteristika njezinog ulja koje pozitivno utječe na održanje i poboljšanje zdravlja čovjeka.

Biljka je jednogodišnja, te se u Hrvatskoj sije kao ozima kultura, koja rano daje prinos i omogućava sadnju drugih kasnijih kultivara nakon nje.

Sjeme uljane repice se može prerađivati postupcima prešanja i ekstrakcije. Prije izdvajanja ulja se sjeme podvrgava postupku kondicioniranja zbog povećanja iskorištenja. Pogača, kruti ostatak nakon prešanja, podvrgava se procesu ekstrakcije čime se dobiva sirovo ulje i sačma. Ulje se nakon rafinacije koristi u prehrambene, kozmetičke i industrijske svrhe dok se sačma umješava u stočnu hranu, te doprinosi njenoj kvaliteti i njenim boljim karakteristikama.

Cilj ovog istraživanja će biti utvrditi kvalitetu sjemena i sastav masnih kiselina ulja proizvedenih iz kultivara uljane repice uzgojenih 2014./2015. godine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ULJANA REPICA

Uljana repica, *Brassica napus L.*, koja spada u obitelj *Brassicaceae* je jednogodišnja biljka uspravne, zeljaste, dlakave, razgranate stabljike zelene boje visoka 1,5 m s obraslim listovima prekrivenim dlačicama te cvjetovima. Korijen joj je osrednje razvijen i vretenast, te se razvija u plićem dijelu oraničnog sloja tla, a cvjetovi prekrivaju stabljiku i prostrane grane, te su žute boje. Plod je 5-10 cm duga komuška koja sadrži sitno, okruglo i tamno smeđe sjeme koje se koristi u proizvodnji ulja.

Selekcijom su dobiveni kultivari koji se vrlo dobro mogu prilagoditi različitim uvjetima, te se uljana repica može uzgajati kao jara i ozima kulture. Jari kultivari se uzgajaju uglavnom na području Kanade, dok se ozimi uzgajaju u Europi i nekim područjima Južne Amerike. Povoljna osobina uljane repice je njena rana žetva što ostavlja priliku za korištenje drugih kultura za povoljnih klimatskih uvjeta.

Selekcionirani Canola kultivar uljane repice, sa niskim udjelom eruka masne kiseline, te niskim udjelom glukozinolata, je dobivena u Kanadi križanjem kultivara s visokim udjelom eruka masne kiseline s ciljem dobivanja sigurnih kultivara za prehranu ljudi i životinja. Rezultat križanja je proizvodnja sjemena s manje od 2% udjela eruka masne kiseline i manje od 30 μmolg^{-1} glukozinolata (Przybylski, 2005).

Ulje uljane repice se proizvodi iz sjemena postupcima prešanja ili ekstrakcije. Sjeme sadrži oko 45% ulja i 20% proteina. Ulje je važan izvor esencijalnih masnih kiselina, te je karakterizirano niskim udjelom zasićenih i visokim udjelom mononezasićenih masnih kiselina i zamjetnim udjelom α -linolenske masne kiseline ($\omega 3$) (Bauer, 2015).

2.2.VANJSKI UTJECAJI NA BILJKU I PLOD

Ozima uljana repica raste u umjereno toploj i vlažnoj klimi, te najbolje uspijeva na dubokim, humusom i kalcijem bogatim ilovasto-glinastim tlima mrvičaste strukture. Vrlo dobro uspijeva i na nešto vlažnijim tlima, ali prozračnim i hranjivima bogatim, jer joj je za uspješan rast i razvoj bitan prodor glavnog korijena duboko u zemlju. Optimalna temperatura za klijanje sjemena je 20-30°C, a može podnijeti minimalne temperature od 2-3°C. Nakon nicanja biljka zahtjeva temperaturu od 15°C, veliki broj sunčanih sati i oborine u iznosu od 570-780 mm kiše. Pri temperaturama nižim od 5°C biljka ulazi u fazu mirovanja, a niske temperature mogu uzrokovati oštećenje biljaka samo ako dugo traju i ako biljke nisu zaštićene snijegom. Korijen uljane repice zahtjeva puno kisika te joj zato neuređena tla s izraženim depresijama u kojima se zadržava voda tijekom kišnih razdoblja ne odgovaraju, te biljke mogu biti potpuno uništene. Pojavom prvih cvjetnih pupova započinje razdoblje osjetljivosti na sušu ozime uljane repice i traje sve do zriobe. Na visinu prinosa oborine imaju najveći utjecaj u fazi pojave cvjetnih pupova do početka cvatnje (intenzivan porast) i u fazi od kraja cvatnje do nalijevanja sjemena. Iako ako repicu posijemo u optimalnom roku i ako ne nastupi izrazito sušno razdoblje, količina oborina tijekom jesenskog rasta ne mora imati bitan utjecaj na visinu prinosa (Pospišil, 2013).

Uljana repica zahtjeva neutralna do slabo alkalna tla, ali može uspijevati i na slabo kiselim tlima, pH 6,6 - 7,6. Tim zahtjevima na području Hrvatske najbolje odgovaraju černozem, aluvijalna i livadsko aluvijalna tla, iako se uz obogaćivanje tla, potrebnim sastojcima može uzgajati i na drugim tipovima tla. Uljana repica se ne bi smjela uzgajati na istom tlu više od četiri godine, zbog opasnosti od nagomilavanja velikog broja štetnika i bolesti. Prilikom obrade tla je bitno zadržati vlagu neophodnu za klijanje sjemena, od minimalno 32-35% maksimalnog kapaciteta tla za vodu, zbog osiguravanja ujednačenog nicanja. Biljka zahtjeva dobro obrađeno tlo, sitno pripremljen sjetveni sloj i prije sjetve slegnut oranični sloj. Konvencionalna obrada tla uključuje plitku obradu strništa, oranje na 30 do 35 cm dubine s istovremenom grubom obradom tla i predsjetvenu obradu tla. Različite druge obrade tla i sitnjenje tla bez preokretanja su bez opasnosti od pada prinosa primjenjive samo na plodnim tlima, u povoljnim ekološkim uvjetima, te pri intenzivnom korištenju mineralnih gnojiva, insekticida, fungicida i herbicida.

Kako bi se provela fiziološki ispravna i gospodarski opravdana gnojidba uljane repice potrebno je provesti analizu tla kako bi se utvrdila količina hranjiva koju tlo već sadrži u tom

trenutku, te je potrebno poznavati učinke pojedinih hranjiva na kvalitetu i kvantitetu prinosa. Najveća potreba uljane repice za svim hranjivima je najvažnija u periodu od početnog proljetnog porasta do početka cvatnje. Uljana repica ima velike potrebe za svim hranjivima, a posebice za dušikom, kalijem, magnezijem i sumporom (Pospišil, 2013). Pravilna gnojidba dušikom djeluje na intenzitet fotosinteze i pozitivno utječe na prinos sjemena, broj grana, broj cvjetova i broj komuški. U uvjetima velike apsorpcije dušika biljka postaje manje otporna na bolesti, štetnike i niske temperature, dovodi do neravnomjerne cvatnje i dozrijevanja, te do pada udjela ulja u sjemenu i povećanja udjela bjelančevina. Osim zbog povećane gnojidbe dušikom, do smanjenja udjela ulja u sjemenu dolazi ukoliko su visoke temperature u vrijeme intenzivne sinteze ulja. Kod niskog sadržaja dušika u tlu, na biljci nastaje manje postranih grana, otpadaju cvjetovi i cvjetni pupovi te se reducira njihov rast. Kalij je kod uljane repice značajan za sastav masnih kiselina, povoljno utječe na metabolizam ugljikohidrata, također povoljno djeluje i na odnos između fotosinteze i staničnog disanja, dobro utječe na čvrstoću biljke, čime se smanjuje opasnost od polijeganja, i povećava se otpornost prema niskim temperaturama i suši, jer se osigurava bolji protok vode u biljci. Fosfor je važan kod početnog rasta biljke, razvoj korijena, cvjetnih pupova i cvjetova, oplodnju uljane repice, koja je kod dobre ishranjenosti fosforom bolje pripremljena za zimu, ujednačenije i bolje dozrijeva te daje kvalitetnije sjeme s većim udjelom ulja u sjemenu (Pospišil, 2013).

Kod prodaje i formiranja prodajne cijene sjemena uljane repice osobito je bitna kvaliteta i čistoća sjemena. Prema pravilniku o stavljanju na tržište sjemena uljarica i predivog bilja (Pravilnik, 2007) čistoća sjemena uljane repice treba biti minimalno 98%, klijavost iznad 85%. Osobito treba paziti da sjeme nije onečišćeno sjemenom divlje gorštice i gorčice, jer se zbog botaničke sličnosti razvijaju, rastu i daju sjeme u vrijeme kad i uljana repica, ali pomiješane s uljanom repicom daju ulju gorak okus i na taj način negativno utječu na njegovu kvalitetu. Također prema Kodeksu otkupa žitarica i uljarica (Kodeks, 2014, Pravilnik, 2010) na tržište se smije staviti samo zdrav, suh i pročišćen proizvod s najviše 4% nečistoća i sadržajem vlage do 10% koje sadrži minimalno 40% ulja, gdje povećanjem udjela ulja raste i cijena otkupa. Sjeme uljane repice koje se stavlja na tržište smije sadržavati maksimalno 2% eruka kiseline i $20\mu\text{gg}^{-1}$ osušenih sjemenki glukozinolata. Ukoliko kvaliteta uljane repice odstupa od propisanih zahtjeva, pri obračunu troškova otkupa cijena se za svaki dodatni postotak proporcionalno smanjuje odnosno povećava.

2.3.SASTAV REPIČINOG ULJA

Sastav ulja uljane repice ovisi o kultivaru, lokaciji uzgoja, te sezonskim klimatskim uvjetima. Ulja i masti su primarno sastavljena od triacilglicerola, estera molekule glicerola i 3 masne kiseline. Istraživanja su pokazala da u ulju uljane repice od ukupnih lipida 94,4% - 99,1% čine triacilgliceroli. Lipidi u uljima i mastima, pa tako i u ulju uljane repice se mogu raspodijeliti u dvije skupine, na gliceridne spojeve i negliceridne spojeve.

2.3.1. GLICERIDNI SPOJEVI

Gliceridni spojevi su spojevi koji sadrže glicerol, tako se i triacilgliceroli svrstavaju u tu grupu. Važnu ulogu u triacilglicerolima čine masne kiseline, koje mogu biti zasićene i nezasićene. Od zasićenih masnih kiselina u ulju uljane repice, su najzastupljenije palmitinska (C16:0) u udjelu do 0,6% i stearinska masna kiselina (C18:0) u udjelu od 0,8-3,0% od ukupnog udjela masnih kiselina. Ostale prisutne zasićene masne kiseline, miristinska,(C14:0) arahinska (C20:0), behenska (C22:0) i lignocerinska (C24:0) masna kiselina, zastupljene u vrlo niskim udjelima od 0,1–1,2% ovisno o masnoj kiselini (Pravilnik, 2012).

Nezasićene masne kiseline se mogu podijeliti na jednostruko nezasićene i višestruko nezasićene masne kiseline, što znači da imaju jednu ili više dvostrukih veza u svojoj strukturi, te ta prisutnost nezasićene veze omogućuje stvaranje optičkih izomera masnih kiselina i prelazak u *trans* izomer, jer su u prirodi većinom nezasićene masne kiseline prisutne u *cis* izomeru. U ulju uljane repice od jednostruko nezasićenih masnih kiselina najzastupljenija je oleinska (18:1) masna kiselina u udjelu od 51,0-75,0%, ovisno o kultivaru i kvaliteti sjemena. Ostale jednostruko nezasićene masne kiseline, palmitoleinska (C16:1) može biti prisutna u udjelu do 0,6%, gadoleinska (C20:1) masna kiselina može biti prisutna u udjelu od 0,1-4,3%, a eruka (C22:1) masna kiselina smije biti prisutna do 2,0% na ukupni udio masnih kiselina u ulju (Pravilnik, 2012). Udio eruka masne kiseline je smanjen u Canola kultivarima na do 2,0% u odnosu na stare kultivare, jer se u istraživanjima na miševima pokazala štetnost za zdravlje izvornih kultivara, te je postupcima selekcije svedena na minimalne granice. Pokazalo se da je otkriće skraćivanja lanca eruka kiseline do oleinske kiseline u peroksisomima jedno od glavnih činjenica u razumijevanju metabolizma masnih kiselina u posljednjih nekoliko desetljeća. Prednost je što se smanjivanjem udjela eruka masne kiselina povećao udio drugih masnih kiselina pogotovo stearinske masne kiseline u ulju (Przybylski, 2005).

Višestruko nezasićene masne kiseline u ulju uljane repice su zastupljene u vidu linolne ($\omega 6$) i α -linolenske ($\omega 3$) masne kiseline. Linolna (C18:2) masna kiselina je u ulju uljane repice zastupljena u udjelu od 10,0-30,0%, a α -linolenska masna kiselina u udjelu od 4,0-14,0% od ukupnog udjela masnih kiselina u ulju (Pravilnik, 2012). Obe masne kiseline su esencijalne, ljudski organizam ih ne može sam sintetizirati, te ih je potrebno unositi hranom, a važne su za normalnu funkciju organizma. Omjer linolne i α -linolenske masne kiseline u ulju uljane repice zadovoljava preporučeni omjer 2:1 koji je bitan za održavanje i poboljšanje kvalitete ljudskog zdravlja. Zbog podložnosti oksidaciji α -linolenske masne kiseline, te time i nestabilnosti ulja, proizveden je kultivar koji daje ulje uljane repice sa udjelom α -linolenske masne kiseline do 2,0%, te ima bolju skladišnu stabilnost od ulja dobivenog iz običnog Canola kultivara, također se poboljšala i trajnost, te stabilnost proizvoda prženih na takvom ulju (Przybylski, 2005).

2.3.2.NEGLICERIDNI SPOJEVI

Negliceridni spojevi su spojevi koji ne sadrže glicerol, te su u repičinom ulju prisutni u obliku fosfolipida, tokoferola i sterola. Fosfolipidi su diesteri fosfatidne kiseline, u ulje dolaze iz sjemena uljarica, te imaju tendenciju kompleksiranja teških metala u stabilne forme koje mogu inicirati i stimulirati oksidaciju, te ih je zato potrebno ukloniti iz sirovog ulja. Fosfolipidi u repičinom ulju su prisutni u obliku fosfatidil kolina (PC), fosfatidil etanolamina (PE), koji su hidratabilni fosfolipidi i fosfatidil inozitola (PI), koji je nehidratabilni fosfolipid. Fosfolipidi se iz sirovog ulja izdvajaju degumiranjem, te je istraživanje pokazalo da hidratabilni fosfolipidi pomažu izdvajanje nehidratabilnih fosfolipida, koji se još mogu izdvojiti i degumiranjem uz uporabu kiseline, koja pomaže i izdvajanje metala iz ulja (Przybylski, 2005).

Tokoferoli su poznati kao prirodni antioksidansi, a pojavljuju se u četiri izomerna oblika α , β , γ i δ koji se razlikuju u svojoj antioksidacijskoj aktivnosti. U repičinom ulju su prisutni u relativno visokim koncentracijama do 770mgkg^{-1} , od čega najviše u obliku γ -tokoferola do 423mgkg^{-1} i α -tokoferola, poznatijeg i kao vitamin E, do 272mgkg^{-1} (Przybylski, 2005). Udio tokoferola u ulju uljane repice dobivenom hladnim prešanjem je najniži, a kondicioniranjem sjemena prije prerade ili ekstrakcijom ulja iz sjemena se udio tokoferola u ulju povećava. Rafinacijom ulja se tokoferoli iz ulja izdvajaju procesom bijeljenja, ali ih je nakon procesa rafinacije dozvoljeno dodati u propisanoj količini prema zakonskoj regulativi.

Steroli su u ulju uljane repice prisutni u dva oblika, kao slobodni steroli i kao esterificirani steroli. Ukupni steroli su u ulju uljane repice prisutni u količini od 4500-11300mgkg⁻¹. Najveći udio sterola u repičinom ulju čini β – sitosterol koji je zastupljeni u udjelu do 57%, a prisutan je i brasikasterol koji je specifičan za repičino ulje i nalazi se u udjelu od 5,0-13,0% od ukupnog udjela sterola u ulju, te se ispituje pri utvrđivanju patvorenosti ulja u mješavinama s uljem uljane repice. Također ulje uljane repice sadrži i kampesterol u udjelu od 24,7-38,6%, β -sitosterola u udjelu od 45,1-57,9% delta-5-avenasterola 2,5-6-6%, te ostalih sterola, kolesterola, delta-7-stigmasterola, delta-7-avenasterola i drugih, u udjelu do 4,2% ovisno o vrsti sterola (Pravilnik, 2012).

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJAL

U eksperimentalnom dijelu ovog rada je korišteno 30 uzoraka sjemena uljane repice uzgojenog na eksperimentalnom polju Agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu u 2015. godini.

3.2. ANALIZA SJEMENA

3.2.1 Određivanje udjela vode i hlapljivih tvari

Za određivanje udjela vode u sjemenu uljane repice korištena je standardna metoda (HRN EN ISO 665:2004) sušenja do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. U izvaganu i osušenu aluminijsku posudicu je izvagano 5 g s točnošću 0,001 g cijelog sjemena. Uzorak je sušen do postizanja konstantne mase, odnosno do trenutka kada je razlika dva uzastopna mjerenja najviše 0,005 g. Iz razlika masa prije i nakon izračunali udio vode u sjemenu.

3.2.2 Određivanje udjela ulja

Za određivanje udjela ulja u sjemenu uljane repice korištena je standardna ISO metoda ekstrakcije po Soxhletu. (HRN EN ISO 659:2010) U čahuru za ekstrakciju je izvagano 5-10 g s točnošću 0,001 g svježe samljevenog sjemena. Mljevenje je provedeno u električnom mlincu za kavu pri čemu je vođeno računa da ne dođe do zagrijavanja i da cijeli uzorak bude ravnomjerno samljeven. Čahura je zatvorena vatom i stavljena u aparaturu po Soxhletu, dodan je potreban volumen petroletera, koji smo koristili kao otapalo, a ekstrakt se skupljao u izvaganu tikvicu u koju su stavljene 2-3 staklene kuglice za vrenje. Ekstrakcija je trajala tokom 8 sati. Nakon završetka ekstrakcije otapalo je otpareno do suha, a ostatak je sušen u sušioniku na $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ do postizanja konstantne mase.

3.3. ANALIZA ULJA

3.3.1 Određivanje sastava masnih kiselina

U uzorcima ulja dobivenog ekstrakcijom smo određivali sastav masnih kiselina plinskom kromatografijom. Prije same analize masne kiseline smo morali derivatizirati u metilne estere.

Priprema metilnih estera

Metilni esteri su pripremljeni metodom transesterifikacije prema normi HRN EN ISO 5509:2004. U staklenu epruvetu s čepom volumena do 10 mL je odvagano 60 mg uzorka sirovog repičinog ulja i otopljeno u 4 mL izooktana. Dodano je 200 μ L metanolne otopine kalij hidroksida i snažno protreseno 30 sekundi, te ostavljeno stajati na sobnoj temperaturi da reagira. Nakon završetka reakcije, otopina se izbistrila i odvojio se glicerolni sloj na dnu epruvete, te je smjesa neutralizirana dodatkom 1g natrij hidrogensulfata monohidrata. Tako pripremljeni uzorci se injektiraju u plinski kromatograf.

Analiza metilnih estera plinskom kromatografijom

Pripremljeni metilni esteri su analizirani prema HRN EN ISO 5508:1999 normi na plinskom kromatografu ATI Unicam 610 opremljenom plameno ionizacijskim detektorom (FID). Korištena je kapilarna kolona TR-FAME (Thermo) (30m x 0,22mm, debljine filma 0,25 μ m) ispunjenu stacionarnom fazom s 70% cianopropil polisilfenilen-siloksana. Kao plin nosioc je korišten helij protoka 0,7 mLmin⁻¹. Temperatura injektora je bila 250°C, a detektora 280°C.

Za izračunavanje kvantitativnog sastava masnih kiselina je korištena kompjuterski odabrana metoda normizacije površine, te je na kromatografu, uz retencijsko vrijeme i površine ispod pika, zabilježen i udjel pojedine masne kiseline. Na osnovu retencijskih vremena metilnih estera standardne smjese (FAME C8-C22, Supelco) koja je injektirana pod istim uvjetima, identificirane su masne kiseline u ispitivanim uzorcima.

4. REZULTATI

Svi rezultati ovog rada su prikazani kao srednje vrijednosti najmanje dva mjerenja, te su prikazani u tablicama. U tablici 1 prikazani su osnovni parametri kvalitete analiziranog sjemena (udio vode i ulja te udio ulja na suhu tvar sjemena), dok je u tablicama 2 do 4 prikazan sastav masnih kiselina sirovog ulja proizvedenog iz ranije navedenog sjemena.

Tablica 1. Osnovni parametri kvalitete (udio vode, udio ulja i udio ulja na suhu tvar) analiziranog sjemena uljane repice

Uzorak br.	Udio vode (%)	Udio ulja (%)	Udio ulja na suhu tvar (%)
1	4,78	45,89	48,19
2	4,89	46,73	49,13
3	4,92	44,34	46,64
4	5,00	46,45	48,89
5	4,81	46,61	48,97
6	4,51	47,61	49,86
7	4,92	46,64	49,06
8	4,80	46,64	48,99
9	5,07	47,55	50,09
10	4,82	50,69	53,26
11	4,96	46,57	49,00
12	4,88	47,00	49,41
13	4,83	46,45	48,80
14	4,76	46,82	49,16
15	4,57	46,92	49,17
16	4,59	48,14	50,45
17	4,77	46,12	48,43
18	5,02	46,19	48,63
19	4,52	48,45	50,75
20	4,75	49,24	51,69
21	4,81	44,96	47,24
22	4,76	47,05	49,40
23	4,79	46,48	48,82
24	4,62	48,54	50,89
25	4,79	45,57	47,86
26	4,51	47,43	49,68
27	4,90	45,50	47,85
28	4,87	45,49	47,82
29	4,59	46,22	48,45
30	4,60	48,83	51,18

Tablica 2. Sastav masnih kiselina u uzorcima sjemena uljane repice (1. Dio, uzorci 1-10)

Masna kiselina (% od ukupnih)	Uzorak									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C14:0	0,07	0,09	0,04	0,00	0,05	0,06	0,07	0,00	0,00	0,00
C16:0	5,26	5,64	5,23	5,14	5,10	5,36	5,10	5,70	5,37	5,44
C16:1	0,27	0,22	0,17	0,29	0,20	0,28	0,18	0,24	0,24	0,30
C17:0	0,11	0,14	0,10	0,09	0,22	0,08	0,19	0,15	0,12	0,08
C18:0	1,59	1,44	1,60	1,57	1,70	2,18	1,67	1,89	1,85	2,26
C18:1	63,02	63,03	61,80	62,76	68,35	70,53	67,92	67,15	64,69	67,57
C18:2	19,32	19,83	20,03	18,47	17,47	14,90	16,81	16,60	17,74	16,10
C18:3	8,50	8,42	8,78	9,46	5,18	4,65	4,87	5,71	6,82	5,24
C20:0	0,45	0,30	0,59	0,53	0,43	0,60	0,58	0,68	0,62	0,69
C20:1	0,92	0,75	1,13	1,05	0,98	0,88	1,09	1,07	1,15	0,52
C22:0	0,25	0,26	0,36	0,28	0,11	0,28	0,32	0,33	0,36	0,38
C22:1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n.i.*	0,25	0,10	0,40	0,45	0,45	0,47	1,87	0,74	1,30	2,46
$\omega 6/\omega 3$	2,27	2,35	2,28	1,95	3,37	3,20	3,45	2,91	2,60	3,07

Tablica 3. Sastav masnih kiselina u uzorcima sjemena uljane repice (2. Dio, uzorci od 11-20)

Masna kiselina (% od ukupnih)	Uzorak									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C14:0	0,06	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04	0,07	0,00	0,00	0,05
C16:0	5,04	5,13	5,42	5,28	4,66	4,67	4,62	5,00	5,32	4,79
C16:1	0,25	0,26	0,22	0,20	0,18	0,24	0,19	0,24	0,30	0,23
C17:0	0,07	0,08	0,11	0,00	0,12	0,13	0,00	0,07	0,11	0,11
C18:0	1,62	1,59	1,56	1,49	1,39	1,79	1,34	1,62	1,64	1,69
C18:1	64,09	64,23	66,41	64,31	64,45	66,53	64,28	63,18	62,23	65,30
C18:2	18,38	18,32	16,91	18,07	19,79	17,60	20,08	18,99	19,30	18,50
C18:3	8,78	8,78	7,48	8,33	7,79	7,34	7,84	8,53	8,72	7,70
C20:0	0,46	0,44	0,45	0,50	0,40	0,48	0,42	0,57	0,57	0,44
C20:1	0,93	0,89	0,95	1,04	1,01	0,83	0,99	1,10	1,06	0,84
C22:0	0,23	0,24	0,18	0,30	0,13	0,13	0,19	0,33	0,30	0,19
C22:1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00
n.i.*	0,20	0,15	0,51	0,48	0,20	0,28	0,04	0,56	0,49	0,18
$\omega 6/\omega 3$	2,09	2,09	2,26	2,17	2,54	2,40	2,56	2,23	2,21	2,40

Tablica 4. Sastav masnih kiselina u uzorcima sjemena uljane repice (3. Dio, uzorci od 21-30)

Masna kiselina (% od ukupnih)	Uzorak									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
C14:0	0,00	0,06	0,06	0,00	0,06	0,05	0,00	0,00	0,07	0,05
C16:0	5,60	5,32	5,42	5,66	4,89	4,79	4,77	5,10	5,30	4,84
C16:1	0,22	0,25	0,26	0,32	0,23	0,17	0,21	0,25	0,26	0,24
C17:0	0,07	0,11	0,06	0,00	0,13	0,00	0,08	0,09	0,08	0,10
C18:0	1,69	1,59	1,61	1,71	1,41	1,78	1,42	1,62	1,48	1,65
C18:1	63,81	64,23	66,07	66,79	64,20	65,85	63,62	62,82	62,18	65,01
C18:2	18,85	18,42	16,68	16,79	20,08	18,17	20,11	19,21	19,72	18,74
C18:3	7,13	7,93	7,29	6,78	7,76	7,49	7,77	8,69	8,94	7,75
C20:0	0,59	0,44	0,50	0,49	0,31	0,53	0,48	0,56	0,46	0,42
C20:1	1,15	1,01	1,06	1,03	0,88	0,93	1,09	1,06	0,99	0,87
C22:0	0,38	0,24	0,31	0,40	0,05	0,27	0,29	0,30	0,29	0,18
C22:1	0,00	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n.i.*	0,51	0,58	0,66	0,46	0,13	0,00	0,24	0,37	0,39	0,22
ω6/ω3	2,64	2,32	2,29	2,48	2,59	2,43	2,59	2,21	2,21	2,42

5.RASPRAVA

Kvaliteta sjemena uljane repice obuhvaća važne parametre koji značajno utječu na kvalitetu konačnog proizvoda. Ti su parametri presudni pri otkupu i formiranju cijene sjemena, ali i konačnog proizvoda. Na kvalitetu konačnog proizvoda bitno utječe kvaliteta sirovine uzete za proizvodnju koja mora biti zdrava, suha i pročišćena. Kako bi sirovina postigla zadovoljavajuću cijenu otkupa mora sadržavati najviše 4% nečistoća, minimalno 40% ulja, te maksimalno 10% vlage, te se prilikom odstupanja od propisanih zahtjeva cijena proporcionalno povećava ili smanjuje za svaki dodatni postotak (Pravilnik, 2010). Također na kvalitetu konačnog proizvoda bitno utječe i sastav masnih kiselina što je vrlo važan podatak za kvalitetu ulja, jer masne kiseline utječu na fizikalna svojstva, oksidacijsku stabilnost i nutritivnu vrijednost ulja.

Ovim istraživanjem željeli smo utvrditi kvalitetu sjemena i sastav masnih kiselina uljne repice uzgojene u vegetacijskoj godini 2014./2015. u Zagrebu.

Udio vode u sjemenu je iznimno važan parametar kod skladištenja sjemena, ali i prilikom otkupa sjemena i formiranja njegove cijene na tržištu. Povećana vlažnost sjemena uzrokuje biokemijske promjene u sjemenu, te dolazi do razgradnje komponenti sjemena, klijanja, razvoja plijesni i drugih mikroorganizama čime se umanjuje kvaliteta sjemena, a ono postaje zdravstveno neispravno. Prije skladištenja sjemena povećane vlažnosti, potrebno ga je osušiti, čime se povećavaju troškovi proizvodnje ulja, a posljedično, takvo sjeme postiže i manju cijenu prilikom prodaje i otkupa. Kodeks otkupa žitarica i uljarica (Kodeks, 2014, Pravilnik, 2010) navodi da za otkup sjeme smije imati najviše 10% vode. Literatura govori da za skladištenje, sjeme smije sadržavati od 7 do 9% vlage, kako bi se moglo transportirati i kvalitetno skladištiti duži vremenski period. Također se navodi i kako je pri udjelu vlage manjem od 6% sjeme tvrdo i postoji opasnost od oštećenja sjemena (Bockisch, 1998). U literaturi se navodi i kako na udio vode u sjemenu bitno utječu vremenske prilike i količina padalina nekoliko dana prije žetve (Elias, 2001).

Rezultati određivanja udjela vode u ispitivanom sjemenu su prikazani u tablici 1, te se njihova vrijednost kreće u rasponu od 4,50% do 5,10% vode u sjemenu. Dobiveni rezultati nešto su niži od vrijednosti iz literature (Bockisch, 1998). Također dobiveni rezultati su sukladni rezultatima istraživanja (Ali, 2009) u kojem se udio vode u sjemenu uljane repice kreće u

rasponu od 4% do 7,5%, te su sukladni propisanim vrijednostima iz Kodeksa otkupa žitarica i uljarica te ukazuju na dobre mogućnosti za skladištenje kroz duži vremenski period.

Udio ulja u sjemenu je jedan od osnovnih parametara za procjenu kvalitete sjemena uljane repice. U tablici 1 su prikazani dobiveni rezultati u rasponu vrijednosti od 44,34% do 50,69% ulja u sjemenu odnosno od 46,64% do 53,26% ulja na suhu tvar. Dobiveni rezultati su viši od vrijednosti navedenih u literaturi koja govori da sjeme uljane repice sadrži oko 41% ulja (Bockisch, 1998). Rezultati su u skladu s vrijednostima navedenim u literaturi (Karamzadeh, 2010) koji se kreću u rasponu od 43,24% do 47,42%. Rezultatima dobiven visok udio ulja u sjemenu može biti posljedica odgovarajuće svjetlosti i sati insolacije, odgovarajuće gnojidbe, te odgovarajućih temperatura u razdoblju od početka cvatnje do zriobe koje su odlučujući čimbenik koji utječe na visinu prinosa, kvalitetu sjemena i ulja (Pospišil, 2013).

Uz analizu kvalitete sjemena analiziran je i sastav masnih kiselina sirovog ulja. Kromatografskim postupkom analiziran je sastav metilnih estera, jer se masne kiseline karakterizirane visokom polarnošću, malim tlakom para i visokom tendencijom stvaranja vodikovih veza vrlo teško izravno određuju plinskom kromatografijom (Carvalho, 2005). Rezultati dobivenih vrijednosti, na osnovu snimljenih kromatograma, prikazani u tablicama od 2 do 4, te je iz dobivenih vrijednosti vidljivo kako ulje uljane repice sadrži najveći udio oleinske masne kiseline (C18:1) i to u udjelu od 61,80% do 70,53%. Posebno velik udio od 68,35%, 70,53% i 67,92% je zabilježen kod uzoraka 5, 6 i 7, i te vrijednosti su više čak i od onih navedenih u literaturi, koje iznose od 55 do 66% oleinske kiseline od ukupnih masnih kiselina u ulju (Bockisch, 1998). Kod uzoraka 3, 4, 19 i 29 su dobiveni najniži rezultati koji iznose od 61,80% do 62,76% , i te vrijednosti su sukladne s literaturnim navodima. Palmitinska masna kiselina (C16:0) u analiziranim uzorcima prisutna je u rasponu od 4,62% u uzorku broj 17 do 5,70% u uzorku broj 8, i ulazi u raspon od 4% do 7% naveden u literaturi (Bockisch, 1998), također te vrijednosti su i više od prosječne vrijednosti od 3,6% koja se navodi u literaturi (Przybylski, 2005). Također u analiziranom ulju uljane repice je prisutna i stearinska masna kiselina (C18:0) u rasponu od 1,34% do 2,26% što odgovara navodima iz literature o prisutnosti stearinske masne kiseline u udjelu od 1% do 3% (Bockisch, 1998), ali su vrijednosti uglavnom više od literaturne prosječne vrijednosti od 1,5% (Przybylski, 2005). Također važno je primijetiti kako samo uzorci 6 i 10 imaju vrijednosti veće od 2% , točnije 2,18% i 2,26% dok su vrijednosti za sve ostale uzorke u rasponu od 1,34% do 1,89% stearinske masne kiseline u analiziranom repičinom ulju.

Dvije vrlo važne masne kiseline u ulju uljane repice su linolna masna kiselina ($\omega 6$) (C18:2) i α -linolenska masna kiselina ($\omega 3$) (C18:3). Udio linolne (C18:2) masne kiseline koji se navodi u literaturi je u rasponu od 15% do 30% (Bockisch, 1998), odnosno prosječno oko 21% (Przybylski, 2005). Tim vrijednostima odgovaraju i eksperimentalno dobiveni rezultati uzoraka ulja koji se kreću u rasponu od 16,10% do 20,11% uz odstupanje uzorka broj 6 s udjelom od 14,90% linolne masne kiseline. Udio α -linolenske masne kiseline se u literaturi navodi u rasponu od 10% do 15% (Bockisch, 1998), dok su u analiziranim uzorcima dobivene niže vrijednosti, uglavnom u rasponu od 6,82% do 9,46% uz odstupanje uzoraka 5, 6, 7, 8 i 10 sa vrijednostima u rasponu od 4,65% do 5,71% α – linolenske masne kiseline, te su također niži od literaturom navedenog prosjeka od 9,6% α – linolenske masne kiseline (Przybylski, 2005) u ulju uljane repice. Važno je napomenuti kako je u analiziranim uzorcima primijećen, za ulje uljane repice specifičan, povoljan omjer linolne ($\omega 6$) i α -linolenske ($\omega 3$) masne kiseline koji se kreće u rasponu od 1,95:1 do 2,60:1 uz nešto veći omjer u uzorcima 5, 6, 7, 8 i 10 u rasponu od 2,90:1 do 3,45:1. Utvrđeni povoljan omjer korelira sa literaturnim podacima u kojima se navodi kako je za očuvanje krvožilnog sustava potrebno unositi 2-3 puta više linolne od α -linolenske masne kiseline, odnosno omjer od 2-3:1 ($\omega 6$)/ ($\omega 3$) (Simopoulos, 2002).

Količina svjetla, temperatura i količina oborina bitno utječu na udio masnih kiselina u ulju uljane repice (Gororo, 2003). Visok udio oleinske masne kiseline u sirovom ulju, koji je viši od literaturnih navoda, te udio linolne i α -linolenske, koji je niži od literaturnih navoda, mogu biti uzrokovani visokim temperaturama i niskom količinom oborina u razdoblju biosinteze ulja u sjemenu (Pospišil, 2007).

Također za ulje uljane repice je vrlo važno praćenje eruka masna kiselina (22:1). 70-ih godina prošlog stoljeća smatralo se kako eruka masna kiselina štetno djeluje na organizam te je selekcijom uklonjena iz sjemena i danas ulja koja se deklariraju kao repičina ne smiju sadržavati više od 2% eruka masne kiseline (Pravilnik, 2012). U analiziranim uzorcima eruka masna kiselina prisutna je samo u uzorcima broj 15, 18, 22 i 23 i to u vrijednostima od 0,04%, 0,06%, 0,12% i 0,12%.

Dobivene vrijednosti udjela eruka masne kiseline, koje su sukladne s propisanim vrijednostima u Pravilniku i literaturi potvrđuju kako analizirani uzorci spadaju u Canola kultivare.

Ostale nađene masne kiseline miristinska (C14:0), palmitoleinska (C16:1), arahinska (C20:0), gadoleinska (C20:1) i behenska (C22:0) masna kiselina su većim dijelom prisutne u udjelu do 1% od ukupnih masnih kiselina u uzorcima analiziranog ulja uljane repice. Dobivene vrijednosti odgovaraju navedenim literaturnim prosječnim vrijednostima masnih kiselina 0,1% miristinske, 0,2% palmitoleinske, 0,6% arahinske, 1,4% gadoleinske, te 0,3% behenske (Przybylski, 2005).

Također je potrebno napomenuti kako su sve masne kiseline u svim ispitanim uzorcima ulja uljane repice u skladu s vrijednostima propisanim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (Pravilnik, 2012).

6. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih eksperimentalnih analiza može se zaključiti kako je analizirano sjeme odgovarajuće vlažnosti za skladištenje duži vremenski period. Također sjeme sadrži visok udio ulja, te bi postiglo visoku prodajnu cijenu na tržištu.

Sirovo ulje proizvedeno iz analiziranog sjemena je odgovarajućeg sastava masnih kiselina, ali se iz visokog udjela oleinske te nižih udjela linolne i α -linolenske masne kiseline može zaključiti kako je biljka u razdoblju biosinteze ulja bila izložena niskim količinama padalina i visokim temperaturama. Vrijednostima udjela eruka masne kiseline koja je u uzorcima vrlo niske koncentracije ili uopće nije prisutna potvrđujemo kako analizirano sjeme pripada Canola kultivarima.

7. LITERATURA

- Ali S., Anwar F., Ashraf S., Talpur F. N., Ashraf M. (2009) Evaluation of canola seeds of different cultivars with special emphasis on the quantification of erucic acid and glucosinolates, *Grasas y aceites* **60**, 89-95
- Bauer B., Kostik V., Gjorgeska B. (2015) Fatty acid composition of seed oil obtained from different canola varieties, *Farmaceutski glasnik* **71**, 1-7
- Bockisch M., (1998) *Fats and Oils Handbook*, 1.izdanje, AOCS Press, USA, str.251-261
- Charvalho A.P., Malcata F. X. (2005) Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of marine lipids: insight studies, *J. Agric. Food Chem*, **53**, 5049-5059
- Elias, S.G., Copeland, L.O. (2001) Physiological and harvest maturity of canola in relation to seed quality. *Agron. J.* **93**,1054-1058
- Gororo N., Salisbury P., Rebetzke G., Burton W., Bell C., (2003) Genotypic variation for saturated fatty acid content of Victorian canola In: 13th Australian research assembly on Brassicas – Conference proceedings, Tamworth, New South Wales, str. 95-97
- HRN EN ISO 5508:1999 Životinjske i biljne masti i ulja -- Analiza metilnih estera masnih kiselina plinskom kromatografijom (osnovna referentna metoda)
- HRN EN ISO 5509:2004 Životinjske i biljne masti i ulja -- Priprava metilnih estera masnih kiselina (osnovna referentna metoda)
- HRN EN ISO 665:2004 Uljarice -- Određivanje količine vode i hlapljivih tvari, (osnovna referentna metoda)
- HRN EN ISO 659:2010 Uljarice -- Određivanje udjela ulja (osnovna referentna metoda)
- Kodeks otkupa žitarica i uljarica (2014), Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb
- Karamzadeh A., Mobasser H. R., Ramee V., Ghanbari-Malidarreh A. (2010) Effects of nitrogen and seed rates on yield and oil content of canola (*Brassica napus* L.), *American-Eurasian J.Agric. & Environ. Sci*, **8**, 715-721

Pospišil M., Škevin D., Mustapić Z., Neđeral Nakić S., Butorac J., Matijević D., (2007) Fatty acid composition in oil of recent rapeseed hybrids and 00 – cultivars, *Agric. Conspect. Sci.*, **3**, 187-193

Pospišil M., (2013) Ratarstvo II dio – industrijsko bilje, Zrinski d.d., Čakovec str. 46-81

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (2012) Narodne novine **041**, Zagreb (NN 041/12)

Pravilnik o kontroli kakvoće soje, suncokreta i uljane repice u otkupu (2010) Narodne novine **88**, Zagreb (NN 88/10)

Pravilniku o stavljanju na tržište sjemena uljarica i predivog bilja (2007), Narodne novine **126**, Zagreb (NN126/07)

Przybylski, R., Mag, T., Eskin, N.A.M., McDonald, B.E. (2005) Canola Oil. U: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 2., Edible Oil and Fat Products: Edible Oils, (Shahidi, F., ured.), 6. izd., Wiley, Hoboken, str. 61-121.

Simopoulos A., (2002) The importance of the ratio of omega-6/omega-3essential fatty acids, *Biomed Pharmacother* **56**, 365-379