Stabilnost ulja tijekom procesa prženja u kućanstvu

Lovrek, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:159:125188

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

prehrambeno biotehnološki fakultet

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

Lea Lovrek
841/USH

STABILNOST ULJA TIJEKOM PROCESA PRŽENJA U KUĆANSTVU

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.

ZAHVALA

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Klari Kraljić na bezrezervnoj pomoći, otvorenosti i strpljivosti tijekom eksperimentalnog dijela i pisanja ovog rada.

Također se zahvaljujem prof.dr.sc. Dubravki Škevin na ukazanom povjerenju, stručnim i životnim savjetima, te velikodušnom poticaju.

Zahvaljujem se Marti na pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada i prijateljstvu tijekom studija.

I na kraju se zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i ljubavi koju su mi pružili tijekom fakultetskog obrazovanja.

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

STABILNOST ULJA TIJEKOM PROCESA PRŽENJA U KUĆANSTVU

Lea Lovrek, 841/USH

Sažetak: Cilj ovog rada bio je ispitati oksidacijsku stabilnost najčešće korištenih ulja i masti u kućanstvima RH tijekom višekratnog prženja i tijekom čuvanja između prženja. Krajnji cilj rada bio je odrediti najbolje ulje za prženje u kućanstvu. Za prženje štapića krumpirića korišteno je suncokretovo ulje, suncokretovo ulje za prženje, ekstra djevičansko maslinovo ulje, palmin olein i svinjska mast. Nakon i između prženja su određivani parametri kvalitete – udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, anisidinski broj, totox broj, udio ukupnih polarnih spojeva, udio hlapljivih spojeva, sastav masnih kiselina, te je provedena senzorska analiza. Oksidacijska stabilnost korištenih ulja i masti pada u nizu svinjska mast > palmin olein > ekstra djevičansko maslinovo ulje > suncokretovo ulje za prženje > suncokretovo ulje. Iako je pokazala najveću stabilnost, svinjska mast senzorski nije bila prihvatljiva. Stoga se za prženje krumpirića preporučuje korištenje palminog oleina. Suncokretovo ulje je pokazalo najlošiju oksidacijsku stabilnost i ne preporuča se za višekratno prženje.

Ključne riječi: prženje, skladištenje, oksidacijska stabilnost, hlapljivi spojevi
Rad sadrži: 49 stranica, 17 slika, 1 tablicu, 79 literaturna navoda, 2 priloga
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*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:
1. Prof.dr.sc. *Dubravka Škevin*
2. Doc.dr.sc. *Klara Kraljić*
3. Prof.dr.sc. *Suzana Rimac-Brnčić*
4. Izv.prof.dr.sc. *Sandra Balbino* (zamjena)

Datum obrane: srpanj 2017.

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

STABILITY OF FRYING OILS IN HOUSEHOLD

Lea Lovrek, 841/USH

Abstract: The aim of this study was to investigate the oxidation stability of the oils and fats used in households during repeated frying and during storage between frying. The ultimate goal of the work was to determine the best frying oil for household. Potato strips were fried on sunflower oil, sunflower oil for frying, extra virgin olive oil, palm olein and lard. Free fatty acids, peroxide value, anisidine value, totox value, total polar compounds, volatile compounds, fatty acid content and sensory analysis were determined after and between frying. Oxidation stability of used oils and fats is shown in decreased row: lard > palm olein > extra virgin olive oil > sunflower oil for frying > sunflower oil. Although it showed the highest stability, lard was not sensory acceptable. Therefore, the use of palm olein is recommended for frying potatoes. Sunflower oil showed the lowest oxidative stability and is not recommended for repeated frying.

Keywords: frying, storage, oxidative stability, volatile components
Thesis contains: 49 pages, 17 figures, 1 table, 79 references, 2 supplements
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: *PhD. Klara Kraljić, Assistant professor*

Reviewers:
1. PhD. *Dubravka Škevin, Full professor*
2. PhD *Klara Kraljić, Assistant professor*
3. PhD *Suzana Rimac-Brnčić, Full professor*
4. PhD. *Sandra Balbino, Associate professor* (substitute)

Thesis defended: July 2017.

Sadržaj

1. UVOD ... 1
2. TEORIJSKI DIO ... 2
2.1. POTROŠNJA ULJA U SVIJETU I HRVATSKOJ ... 2
2.1.1. Suncokretovo ulje ... 2
2.1.2. Maslinovo ulje ... 3
2.1.3. Palmino ulje ... 4
2.1.4. Svinjska mast ... 5
2.2. KEMIJSKI PROCESI KOJI SE ODVIJAJU U ULJIMA I MASTIMA TIJEKOM PRŽENJA ... 6
2.2.1. Prženje ... 7
2.2.2. Hidroliza ulja ... 7
2.2.3. Oksidacija ulja ... 8
2.2.4. Polimerizacija ulja ... 9
2.2.5. Spojevi arome u prženom ulju ... 9
2.2.6. Ostali faktori koji utječu na stabilnost i kvalitetu prženog ulja ... 10
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 11
3.1. MATERIJALI ... 11
3.1.1. Uzorci ... 11
3.1.2. Reagensi ... 11
3.1.3. Aparatura ... 12
3.2. METODE RADA ... 13
3.2.1. Prženje ... 13
3.2.2. Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina ... 13
3.2.3. Određivanje peroksidnog broja ... 14
3.2.4. Određivanje anisidinskog broja ... 14
3.2.5. Izračun totox broja ... 15
3.2.6. Određivanje ukupnih polarnih spojeva ... 15
3.2.7. Određivanje sastava masnih kiselina ... 16
3.2.8. Određivanje hlapljivih spojeva ... 17
3.2.9. Senzorska analiza ... 18
3.2.10. Upitnik o upotrebi ulja i masti za prženje ... 18
3.2.11. Statistička analiza ... 18
4. REZULTATI I RASPRAVA ... 19
4.1. UPOTREBA ULJA I MASTI ZA PRŽENJE U KUĆANSTVIMA U HRVATSKOJ ... 19
4.2. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA KVALITETU ULJA I MASTI ... 22
4.3. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA UDIO POLARNIH SPOJEVA ... 29
4.4. UTJECAJ PORCESA PRŽENJA NA HLAPLJIVE SPOJEVE ... 30
4.5. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA SASTAV MASNIH KISELINA ULJA I MASTI ... 34
4.6. OKSIDACIJSKE PROMJENE U ULJIMA I MASTIMA TIJEKOM ČUVANJA IZMEĐU PRŽENJA 37
4.7. UTJECAJ IZBORA ULJA NA PRIHVATLJIVOST PRŽENIH KRUMPIRIĆA KOD POTROŠAČA .. 39
5. ZAKLJUČCI ... 41
6. LITERATURA ... 42
7. PRILOZI

1. UVOD

Prženje je proces pripreme hrane uranjanjem namirnice u vruće ulje. Tako pripremljena hrana ima hrskavu teksturu, primamljivu aromu po prženom i zlaćano smeđu boju. Zbog ovih senzorskih karakteristika koje stvaraju osjećaj ugode tijekom konzumacije, pržena hrana je vrlo učestala u prehrani ljudi. Što više, zbog praktičnosti i brzine pripreme, glavni je dio „fast food“ ponude te je dio svakodnevne prehrane velikog broja ljudi, a naročito mlađe populacije.

Ulja i masti imaju ključnu ulogu u procesu prženja. Zbog vrlo učinkovitog prijenosa topline omogućavaju termičku obradu namirnice. Pritom, osim prijenosa topline dolazi i do ulaska ulja u namirnicu i izlaska vode iz namirnice. Pod djelovanjem visoke temperature i drugih popratnih čimbenika, kao što je prisustvo kisika, mijenja se sastav namirnice, ali i ulja. Reakcije hidrolize i oksidacije direktno utječu na stabilnost ulja za prženje. Dolazi do raspada triacilglicerola i nastanka primarnih i sekundarnih produkata oksidacije koji utječu na senzorske i nutritivne karakteristike gotovog proizvoda i ulja, a neki od njih mogu imati i potencijalno štetni učinak na ljudsko zdravlje. Upravo zbog narušavanja stabilnosti ulja tijekom prženja, potrebno je odabrati ulje optimalne kvalitete i stabilnosti kako bi bili sigurni da je pripremljena hrana u konačnici zdravstveno ispravna.

U kućanstvu se prženje provodi u različitim uvjetima i na različitim vrstama ulja i masti, ovisno o podneblju i osobnim preferencijama. Postoji niz istraživanja koja se bave proučavanjem stabilnosti ulja tijekom prženja u industrijskim uvjetima, pod djelovanjem visokih temperatura u širokom rasponu i različitim vremenskim periodima.

Cilj ovog rada biti će ispitati oksidacijsku stabilnost najčešće korištenih ulja i masti za prženje u kućanstvima u Hrvatskoj tijekom višekratnog prženja. Također će se ispitati kako vrijeme čuvanja ulja između dva prženja utječe na promjenu kvalitete i stabilnosti ulja i masti. Krajnji cilj rada biti će odrediti najbolje ulje za prženje u kućanstvu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POTROŠNJA ULJA U SVIJETU I HRVATSKOJ

Svjetska potrošnja ulja i masti je tijekom zadnjih 20 godina porasla te se očekuje dodatno povećanje i proizvodnje i potrošnje u narednim godinama. Dominantne vrste ulja na tržištu su palmino ulje, sojino ulje, repičino i suncokretovo ulje. U svijetu je tijekom 2015. i 2016. godine proizvedeno gotovo 177 milijuna tona biljnog ulja. Potrošeno je 60,96 milijuna tona palminog ulja, 51,45 milijuna tona sojinog ulja, 27,77 milijuna tona repičinog ulja, 14,91 milijuna tona suncokretovog ulja i 2,87 milijuna tona maslinovog ulja (Statista, 2017).

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku, u Republici Hrvatskoj se od biljnih ulja ipak najviše koristi suncokretovo ulje, dok je repičino ulje najmanje zastupljeno. U 2015. i 2016. godini potrošeno je 137 794 tona suncokretovog ulja (i ulja šafranike), 36 687 tona palminog ulja, 10 161 tona sojinog ulja, 7 989 tona maslinovog ulja i 2 052 tona repičinog ulja (HGK, 2017).

2.1.1. Suncokretovo ulje

Suncokretovo ulje nalazi se na 4. mjestu po proizvodnji u svijetu. Potražnja za ovim uljem naglo je porasla sredinom osamdesetih godina 20. stoljeća kada je stolni margarin, bogat visoko polinezasićenim masnim kiselinama postao popularan iz zdravstvenih razloga. Danas se potražnja smanjuje zbog veće konkurentnosti na tržištu, ali količina proizvodnje je još uvijek značajna. Pretpostavlja se da će u periodu od 2016 do 2020. godine iznositi 16.97 milijuna tona, što će biti 9,2% od ukupne svjetske proizvodnje ulja i masti (Gunstone, 2002). Biljna ulja, pa tako i suncokretovo primarno su sastavljena od lipida koji mogu biti triacilgliceroli, diacilgliceroli i monoacilgliceroli te od fosfolipida i slobodnih masnih kiselina. Od masnih kiselina koje izgrađuju lipide ili su prisutne kao slobodne masne kiseline, u suncokretovom ulju je najzastupljenija polinezasićena linolna masna kiselina u udjelu 65 – 70%. Od drugih masnih kiselina koje su prisutne u značajnijem udjelu sadrži 20 – 30% mononezasićene oleinske i oko 11 – 13% zasićenih masnih kiselina od koji najviše palmitinske i stearinske. Također, postoje i visoko oleinska suncokretova ulja koja sadrže više od 80% mononezasićene oleinske masne kiseline i samo 5 – 9% linolne ili varijeteti sa 55 – 75% oleinske i 15 – 35% linolne masne

kiseline. Takva ulja su oksidacijski stabilnija od tradicionalnog suncokretovog ulja (Gupta, 2002).

U sastav suncokretovog ulja ulaze i druge tvari kao što su tokoferoli, steroli, sterol-esteri, fosfolipidi, voskovi, karotenoidi, klorofil i tragovi metala. Visok udio α-tokoferola čini suncokretovo ulje otporno na fotooksidaciju, ali udio γ-tokoferola, koji osigurava zaštitu ulja od autooksidacije, vrlo je nizak. Steroli i sterol-esteri također su prirodni antioksidansi, ali njihovo antioksidacijsko djelovanje u ulju nije dovoljno istraženo (Gupta, 2002).

2.1.2. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje potječe još iz biblijskih vremena te se pretežito proizvodi i konzumira na prostoru Mediterana. Smatra se esencijalnim sastojkom zdrave mediteranske prehrane, zbog čega za njim postoji sve veća potražnja i u sjevernim dijelovima Europe, te SAD-u i Kanadi (Boskou, 2002). S obzirom na usko proizvodno područje, ukupna svjetska proizvodnja je vrlo mala u odnosu na glavne vrste ulja, a ukupna pretpostavljena svjetska proizvodnja za period 2016. – 2020. iznosi otprilike 3 milijuna tona (Gunstone, 2002).

Djevičansko maslinovo ulje (DMU) sadrži 55 – 85% oleinske, 7.5 – 20% linolne, 7.5 – 20% palmitinske, 0.5 – 5% stearinske, 0.3 – 3.5% palmitoleinske i 0.0 – 1.5% linolenske masne kiseline. Sastav masnih kiselina u uljima može varirati ovisno o mjestu uzgoja, klimatskim uvjetima, sorti i zrelosti ploda korištenog za proizvodnju (Boskou, 2002).

U sastav DMU-a ulaze još mono- i diacilgliceroli te spojevi poput ugljikovodika, sterola, alifatskih alkohola, tokoferola, polifenola i pigmenata. Parcijalni gliceridi nastaju u ulju zbog nepotpune biosinteze triacilglicerola ili uslijed reakcija hidrolize (Boskou, 2006). Udio diacilglicerola u maslinovom ulju je 1 – 2.8%, dok je udio monoacilglicerola vrlo mali (<0.25%) (Boskou, 2002).

Najznačajniji spojevi iz skupine ugljikovodika u DMU-u su skvalen i β-karoten. Skvalen je visoko nezasićen alifatski ugljikovodik, $C_{30}H_{50}$ s važnim biološkim svojstvima. Metabolički je prekursor kolesterola te se smatra da ima kemopreventivni utjecaj na neke oblike karcinoma. Također, skvalen posjeduje umjerena antioksidacijska svojstva, ali je njegov gubitak tijekom skladištenja velik, stoga skvalen ima ograničenu ulogu u stabilnosti DMU-a. Glavni karotenoidi, prisutni u DMU-u, su β-karoten i lutein, a u vrlo malim količinama mogu biti prisutni i neki ksantofili. Njihov omjer ovisi uglavnom o sorti, a ukupni udio je u korelaciji

sa udjelom zelenih pigmenata (klorofil) te ovisi o istim faktorima. Zahvaljujući njihovoj kemijskoj strukturi, karotenoidi štite ulje od fotooksidacije.

Klorofili, zeleni pigmenti prisutni u DMU-u, odgovorni su za njegovu specifičnu boju. Njihov udio varira od 10 do 30 mg kg^{-1}. Glavni pigmenti su feofitin *a* i njegovi neidentificirani derivati, a mogu se pronaći još i feofitin *b*, klorofil *a* i *b*. U odsutnosti svjetla, klorofili se mogu ponašati kao blagi antioksidansi, ali mnogo je značajniji njihov utjecaj na svjetlu, kada se ponašaju kao jaki promotori oksidacije.

Steroli, prisutni u maslinovom ulju, pripadaju podskupini fitosterola. Četiri tipa fitosterola koja se javljaju u maslinovom ulju su 4-α-desmetilsteroli, 4-α-metilsteroli, 4,4-dimetilsteroli (triterpen alkoholi) i triterpen dialkoholi. Najzastupljeniji tip sterola su desmetilsteroli, od kojih β-sitosterol u udjelu 75 – 90%, Δ5-avenasterol u udjelu 5 – 36% i kampesterol u udjelu od oko 3% ukupne frakcije sterola. Δ5-avenasterol ima bočni lanac etilidena koji se smatra odgovornim za usporavanje polimerizacije kod zagrijavanja triacilglicerola, stoga se smatra da su i steroli jednim dijelom zaslužni za otpornost maslinovog ulja pri povišenim temperaturama.

Tokoferoli su važni vitamini topljivi u mastima. Pridonose stabilnosti ulja i djeluju kao akceptori slobodnih radikala. Udio tokoferola može varirati od 5 do 300 mg kg^{-1}, a vrijednosti kod kvalitetnog ulja su oko 100 – 300 mg kg^{-1}. Dijele se na α-tokoferole, β-tokoferole i γ-tokoferole. U ukupnom udjelu 95% čine α-tokoferoli, a preostalih 5% β-i γ-tokoferoli. Svi se javljaju u slobodnom obliku (Boskou, 2002).

Polifenoli su jedna od važnijih skupina spojeva u sastavu djevičanskog maslinovog ulja koja doprinosi okusu, nutritivnoj vrijednosti i oksidacijskoj stabilnosti maslinova ulja. Polifenoli u maslinovom ulju obuhvaćaju spojeve kao što su fenolne kiseline – vanilinska, galna, kumarinska i kafeinska kiselina, fenolni alkoholi – tirosol i hidroksitirosol, sekoiridoidi - oleuropein i ligstrozid i lignani – 1-acetoksipinoresinol i pinoresinol (Visioli i sur., 2002). Oni prisutni u maslinovom ulju u najvišim koncentracijama, su oleuropein, hidroksitirosol i tirosol (Tuck i Hayball, 2002).

2.1.3. Palmino ulje

Uljane palme potječu iz južne Afrike. Od tamo se ova biljka proširila u južnu Aziju, a zatim i u ostale dijelove svijeta. Palmino ulje zauzima prvo mjesto po zastupljenosti u svjetskoj proizvodnji i potrošnji. Veći dio svjetske proizvodnje ovog ulja pripada Indoneziji (50%) i

Maleziji s (35%), a glavne zemlje potrošači su Indija i Kina te Zemlje Europske Unije (EPOA, 2017).

Preradom plodova palme može se dobiti ulje od palminih koštica ili ulje od mesa ploda (palmino ulje), a izdvajanjem frakcija, palmin olein i palmin stearin.

Palmino ulje sadrži otprilike podjednak udio zasićenih i nezasićenih masnih kiselina u svojem sastavu. Glavne masne kiseline su palmitinska (44 – 45%) i oleinska (39 – 40%), a tu su još i linolna (10 – 11%) i linolenska u tragovima. Zbog niskog udjela linolne i linolenske masne kiseline, palmino ulje je relativno stabilno na oksidaciju (Lin, 2002).

Palmin olein je tekuća frakcija palminog ulja te je bistar pri temperaturi od 28°C. Fizikalne karakteristike su usko povezane sa kemijskim sastavom. Bistroća ovisi o jodnom broju, sastavu triacilglicerola i diacilglicerola. Pri temperaturi od 10°C udio krute masti je 37%, a pri temperaturi od 25°C većina oleina je u potpuno tekućem stanju (Lin, 2002). Sadrži nešto viši postotak oleinske (39 – 45%) i linolne (10 – 13%) kiseline u odnosu na palmino ulje. Daljnjim frakcioniranjem palminog oleina dobivaju se proizvodi s još višim udjelom nezasićenih oleinskih i linolnih masnih kiselina te se nazivaju super oleini ili dvostruki oleini (Anonymous, 2017).

Ostali važni spojevi u sastavu palminog ulja su karotenoidi, tokoferoli i antioksidansi koji sudjeluju u oksidacijskoj stabilizaciji ulja, ali udio ovih spojeva u rafiniranim uljima se smanjuje te ovisi o uvjetima rafinacije. Iako je udio karotenoida u sirovom palminom ulju značajan, rafinacijom se gotovo u potpunosti uklanja. Vitamin E prisutan je u palminom oleinu u obliku tokoferola i tokotrienola, a rafinacijom se smanjuje za 30%. Najzastupljenija je forma γ-tokotrienola, dok je kod drugih ulja to uglavnom α-tokoferol. Smatra se da γ-tokotrienoli imaju dva puta jače antioksidacijsko djelovanje u odnosu na α-tokotrienole.

Veći dio neosapunjive frakcije palminog ulja čine steroli – sitosterol, stigmasterol, kampesterol i kolesterol. Postupkom rafinacije i frakcioniranjem se uklanjaju ovi sastojci iz ulja, stoga palmin olein sadrži manji udio sterola u svojem sastavu.

Palmin olein, kao i palmino ulje koristi se u mnogim domaćinstvima za prženje hrane i u industriji za proizvodnju čipseva, krekera, keksi, kolača, pomfrita (Lin, 2002).

2.1.4. Svinjska mast

Potrošnja životinjskih masti, pa tako i svinjske masti nekada je bila značajno zastupljena u domaćinstvima, posebno na prostorima kontinentalne Hrvatske. Mnoge obitelji uzgajale su

svinje za vlastite potrebe, pa ne ćudi što je mast, kao jeftin i lako dostupan izvor masnoća, bila sastavni dio prehrane. Prije 30 – 40 godina mast se našla na udaru znanstvenika zbog svojeg sastava te je upotreba smanjena pod pretpostavkom da kolesterol i zasićene masne kiseline, iz sastava svinjske i drugih masti životinjskog podrijetla, uzrokuju zdravstvene probleme. Posljednjih 10-ak godina provodi se sve više ispitivanja koja pokušavaju dokazati da masti ipak nisu toliko štetne i nisu glavni uzročnici krvožilnih bolesti (Anonymous, 2013).

Sastav svinjske masti čine uglavnom triacilgliceroli, zatim diacilgliceroli i slobodne masne kiseline, te u manjim udjelima fosfolipidi, steroli, tokoferoli, karotenoidi i vitamini topljivi u mastima (Gunstone, 2004). Oko 40% masnih kiselina je zasićeno, a oko 60% nezasićeno. Od zasićenih masnih kiselina najzastupljenija je palmitinska u udjelu od oko 27%, zatim stearinska oko 11% i miristinska oko 2%. Oleinska masna kiselina je najzastupljenija nezasićena masna kiselina u udjelu od oko 44%, slijedi ju linoleinska u udjelu od oko 11% i palmitinska od oko 4% (Gunstone, 1996). Sastav može varirati, ovisno o tome koji dio masnog tkiva je korišten za proizvodnju svinjske masti te o ishrani svinja (Hauff i Vetter, 2010).

U masti koja se koristi za prženje uglavnom nisu prisutni antioksidansi, a udio vitamina E je vrlo nizak u odnosu na druge vrste ulja kao što su sojino ulje, kokosovo ulje, palmin olein. Također, oksidacijska stabilnost ulja ili masti ovisi o mjestu vezanja zasićenih masnih kiselina na glicerol u triacilglicerolima, te je dokazan nepovoljniji oblik vezivanja kod životinjskih nego kod biljnih triacilglicerola. Smatra se da svinjska mast ima višu termalnu stabilnost od ulja bogatih visokim udjelom polinezasićenih masnih kiselina poput sojinog ulja, ali nižu od ulja poput palminog oleina (Hosseini i sur., 2016).

2.2. KEMIJSKI PROCESI KOJI SE ODVIJAJU U ULJIMA I MASTIMA TIJEKOM PRŽENJA

Duboko prženje jedan je od najpopularnijih načina pripreme hrane koji je poznat dugi niz godina. Procjenjuje se da je industrija komercijalnog dubokog prženja jaka 83 milijarde dolara samo u Sjedinjenim Američkim Državama te još barem dva puta toliko u ostatku svijeta (Pedreschi i sur., 2005). Pržena hrana ima privlačan okus, boju i hrskavu teksturu, zbog čega je vrlo popularna kod potrošača (Boskou i sur., 2006).

2.2.1. Prženje

Proces prženja podrazumijeva uranjanje namirnice u vruće ulje, pri temperaturama od 150 do 190°C, pri čemu dolazi do kontakta ulja, zraka i namirnice. Zbog istovremenog prijenosa topline i mase između ulja, namirnice i zraka, tijekom prženja nastaje hrana poželjnih i jedinstvenih senzorskih karakteristika. Ulje prilikom prženja predstavlja medij kojim se prenosi toplina i stoga doprinosi razvoju specifične teksture i okusa pržene hrane.

Koliko će se ulja apsorbirati u namirnicu ovisi o vremenu prženja, površini namirnice koja se prži, sadržaju vode u namirnici, vrsti panade te o ulju ili masti u kojem se namirnica prži. U većini slučajeva, apsorbirano ulje se tijekom prženja akumulira na površini pržene namirnice, a u unutrašnjost proizvoda prelazi tijekom hlađenja.

Dubokim prženjem, osim poželjnih, nastaju i nepoželjne tvari arome, mijenja se stabilnost arome i kvaliteta, boja, tekstura pržene hrane te nutritivna vrijednost hrane. Također, dolazi do promjena na ulju, smanjuje se udio nezasićenih masnih kiselina i povećava pjenjenje, viskoznost, gustoća, specifična toplina te udio slobodnih masnih kiselina (SMK), polarnih i polimernih spojeva.

Hidroliza, oksidacija i polimerizacija ulja česte su kemijske reakcije kod prženog ulja te njima nastaju različiti razgradni produkti ulja – nehlapljivi i hlapljivi spojevi (Choe i Min, 2007). Spojevi molekularne mase veće od 1,8 kDa ubrajaju se u nehlapljive spojeve, a oni molekularne mase manje od 1,8 kDa u hlapljive spojeve (Hosseini i sur., 2016). Većina hlapljivih spojeva ishlapi s parom tijekom prženja, a onaj manji udio se apsorbira u namirnicu ili podliježe daljnjim reakcijama u ulju. Nehlapljivi spojevi mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva ulja i pržene hrane te utječu na stabilnost, kvalitetu okusa i teksturu pržene hrane tijekom skladištenja (Choe i Min, 2007).

2.2.2. Hidroliza ulja

Voda, para i kisik iniciraju kemijske reakcije u ulju i namirnici. Tijekom prženja određene namirnice u vrućem ulju, dolazi do stvaranja vodene pare. Vodena para na početku procesa intenzivno isparava iz namirnice u obliku mjehurića, a postepeno, tijekom prženja, isparavanje se smanjuje jer se na površini namirnice stvara korica. U reakciji hidrolize, voda kao slabi nukleofil, napada estersku vezu triacilglicerola, pri čemu dolazi do raspada triacilglicerola na di- i monoacilglicerole, glicerol i SMK.

Stupanj hidrolize ovisi o sastavu ulja i masti. Ako ono sadrži više kratkih i nezasićenih masnih kiselina, koje su topljivije u vodi nego duge i zasićene, u ulju će prije doći do reakcija hidrolize. Kako je voda iz hrane lako dostupna kratkolančanim mastima i uljima za hidrolizu (Nawar, 1969), a velika količina vode i velika kontaktna površina ulja i vodene faze namirnice ubrzavaju hidrolizu ulja (Dana i sur., 2003), ovaj proces je neizbježan prilikom prženja namirnica. Što se više puta prži namirnica u istom ulju, dolazi do nastajanja veće količine razgradnih produkata kao što su SMK (Chung i sur., 2004).

Korištenje raznih lužina (npr. natrijev hidroksid) za čišćenje friteza može povećati hidrolizu ulja, ako se one dobro ne isperu nakon čišćenja. Tijekom prženja se često prakticira zamjena dijela ulja svježim uljem što usporava hidrolizu (Romero i sur., 1998).

SMK i njihovi oksidirani spojevi daju neugodan miris i okus te stoga čine ulje manje prihvatljivim za prženje. Mono- i diacilgliceroli, glicerol i SMK ubrzavaju daljnje reakcije hidrolize (Frega i sur., 1999). SMK se uz to ponašaju kao jaki prooksidansi, dok mono- i diacilgliceroli pokazuju antioksidativni učinak (Waraho, 2011).

Dakle, čimbenici koji utječu na povećanje stupnja hidrolize ulja su sastav ulja (duljina masnih kiselina), sastav namirnice (količina vode), kontaktna površina ulja i namirnice (voda – ulje faza), broj prženja u istom ulju, sredstva za čišćenje friteze, zamjena ulja.

2.2.3. Oksidacija ulja

Procesi oksidacije odvijaju se u ulju prilikom kontakta s kisikom pri čemu dolazi do vezanja molekula kisika na dvostruke veze masnih kiselina u triacilglicerolu. U početnoj fazi oksidacije nastaju peroksidi ili hidroperoksidi, spojevi bez okusa i mirisa, a kasnije i drugi spojevi poput aldehida i ketona, nosioca neugodnog okusa i mirisa koje opisujemo kao užeglost. Ulje podliježe oksidaciji i tijekom skladištenja i tijekom toplinske obrade, tj. dubokog prženja u ulju (Houhoula i sur., 2003).

Dva su kemijska mehanizma odgovorna za te oksidacijske procese – termooksidacija i fotooksidacija. Koji će se provesti, ovisi o tipu molekule kisika koja će reagirati s uljem (Choe i Min, 2006). Kemijski mehanizam termalne oksidacije ima bržu stopu od mehanizma autooksidacije, iako su u ostalim segmentima gotovo jednaki. U reakciji inicijacije molekula kisika reagira sa nezasićenim masnim kiselinama pri čemu nastaju radikali te zatim slijede reakcije propagacije i terminacije. Fotosenzibilna oksidacija se odvija u prisustvu svjetla, senzibilizatora i atmosferskog kisika (Choe i Min, 2007). Čimbenici koji utječu na proces

oksidacije su svjetlo, temperatura, sastav masnih kiselina, tip molekule kisika i tvari poput metala, pigmenata, fosfolipida, SMK, mono- i diacilglicerola, oksidiranih spojeva i antioksidansa (Choe i Min, 2006).

2.2.4. Polimerizacija ulja

U ulju tijekom prženja nastaju oksidacijski i termalni polimeri. Tijekom autooksidacije, nastaju slobodni radikali raspadom molekula triacilglicerola, te zatim međusobno reagiraju pri čemu nastaju dimeri, trimeri i polimeri koji se ubrajaju u oksidacijske polimere. Pod djelovanjem topline, molekule ulja ili masnih kiselina cijepaju se te međusobno reagiraju, tvoreći velike molekule. Tako nastaju termalni polimeri (Shahidi, 2005).

Polimeri koji nastaju dubokim prženjem ubrzavaju proces oksidacije ulja, daljnju razgradnju ulja, povećavaju viskoznost ulja, smanjuju prijenos topline, uzrokuju pjenjenje i razvijaju nepoželjnu boju hrane. Također uzrokuju visoku apsorpciju ulja u namirnicu te stvaraju smeđi talog na stjenkama friteze, gdje ulje i metali dolaze u kontakt s kisikom iz zraka (Yoon i sur. 1988). Mogu biti aciklički ili ciklički, ovisno reakcijskom procesu i vrsti masnih kiselina u ulju. Udio cikličkih polimera je relativno mali u usporedbi s nehlapljivim polarnim spojevima, dimerima i polimerima (Choe i Min, 2006).

Prema Bastidi i Sanchez-Munizu (2001), ulje bogato linolnom kiselinom lakše polimerizira tijekom dubokog prženja od ulja bogatog oleinskom kiselinom, a nastajanje cikličkih spojeva u prženom ulju ovisi o stupnju nezasićenosti i temperaturi prženja (Meltzer i sur., 1981). Također, udio cikličkih monomera i polimera povećava se povećanjem linolenske masne kiseline (Rojo i Perkins, 1987; Tompkins i Perkins 2000), ali ciklički spojevi ne nastaju u velikoj mjeri sve dok temperatura ulja ne dosegne 200 – 300°C.

2.2.5. Spojevi arome u prženom ulju

Okus ulja koji nastaje tijekom dubokog prženja opisuje se kao voćni, travnati, maslačni, spaljeni, orašasti ili riblji. Ovisi o vrsti ulja i broju prženja, ali temperatura prženja nije značajan parametar kad je u pitanju okus ulja. Također, oksidacija linolenske kiseline tijekom dubokog prženja povećava miris po ribi i smanjuje voćnu i orašastu aromu. Senzorska kvaliteta općenito, smanjuje se s brojem prženja (Prevot i sur., 1988). Spojevi koji daju karakterističan okus prženoj hrani su uglavnom hlapljivi spojevi koji nastaju iz linolne masne kiseline i to su dienali,

alkenali, laktoni, ugljikovodici, i drugi razni ciklički spojevi (Pokorny, 1989). Naravno, prženjem namirnica na različitim uljima nastaju različiti okusi tijekom prženja zbog razlike u sastavu masnih kiselina ulja za prženje. Spojevi butanal, pentanal, heksanal, heptan, pentanol, 2-heksenal, heptanal, 1-okten-5-ol, 2-pentilfuran i 2-decenal stvaraju strane i nepoželjne mirise tijekom dubokog prženja (Prevot i sur., 1988).

2.2.6. Ostali faktori koji utječu na stabilnost i kvalitetu prženog ulja

Visok udio svježeg, dodanog ulja u fritezi, osigurava bolju kvalitetu ulja za prženje. Često nadopunjavanje svježim uljem smanjuje nastajanje polarnih spojeva, diacilglicerola i SMK te povećava kvalitetu i trajnost ulja. Prema Sanchez-Munizu i suradnicima (1993) nadopunjavanje svježim uljem poboljšava kvalitetu prženog ulja tek nakon 30. prženja. No, ipak je preporučeno da se dnevno zamijeni 15 do 25% kapaciteta friteze, što može smanjiti upotrebu tvari protiv pjenjenja kao što su silikoni.

Kvaliteta pržene hrane u konačnici, ne ovisi samo o vrsti ulja i parametrima procesa prženja, već i o sastavu namirnice koja se prži. Tako na primjer, vlaga iz hrane stvara sloj pare na površini ulja i time smanjuje kontakt sa zrakom (Dana i sur., 2003), a velika količina vode u namirnici povećava hidrolizu ulja tijekom dubokog prženja. Lecitin iz namirnice koja se prži uzrokuje pjenjenje u inicijalnoj fazi prženja (Stevenson i sur., 1984). Škrob povećava razgradnju ulja, a aminokiseline štite ulje od razgradnje tijekom prženja (Fedeli, 1988). Prijelazni metali, kao što je željezo koje je prisutno u mesu, akumuliraju se u ulju tijekom prženja (Artz i sur., 2005a) što povećava stupanj oksidacije i termalne degradacije ulja (Artz i sur., 2005b).

Također, vrsta friteze utječe na razgradnju ulja. Jednakomjeran i brzi prijenos topline na ulje može spriječiti zagaranje ulja. Polimerizirana masnoća na fritezi uzrokuje stvaranje smeđeg taloga na stjenkama, pojavu pjenjenja, tamnjena boje i daljnju razgradnju ulja za prženje. Stoga se za duboko prženje preporučaju friteze sa malom površinom u odnosu na volumen radi minimalnog kontakta ulja sa zrakom.

Vrijeme prženja i temperatura prženja, vrsta zagrijavanja, sastav ulja, početna kvaliteta ulja, sastav hrane koja se prži, vrsta friteze, antioksidansi i udio kisika utječu na razgradnju ulja tijekom dubokog prženja. Utjecaj faktora koji utječu na kvalitetu ulja za prženje je ponekad različito prezentiran, zbog korištenja više analitičkih metoda za određivanje kvalitete ulja i različitih eksperimentalnih uvjeta (Choe i Min, 2007).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Uzorci

U ovom radu je korišten krumpir za pomfrit te 5 različitih vrsta ulja i masti – suncokretovo ulje, suncokretovo ulje za višekratno prženje, ekstra djevičansko maslinovo ulje, ulje za prženje - palmino olein i svinjska mast. Sve sirovine dobavljene su u lokalnim trgovinama. Krumpir je dobavljen u smrznutim pakiranjima od 1 kg, suncokretovo ulje i suncokretovo ulje za višekratno prženje u plastičnim bocama od 2 L, ekstra djevičansko maslinovo ulje u staklenim, tamnim bocama od 1 L, palmin olein u limenim posudama od 3 L i svinjska mast u plastičnim kanticama od 1 kg. Tijekom provedbe analize, uzorci su skladišteni u tamnim bocama, na sobnoj temperaturi i izvan dosega direktne sunčeve svjetlosti.

3.1.2. Reagensi

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

- dietil eter
- etanol
- natrijev hidroksid
- fenolftalein
- octena kiselina
- izooktan
- kalijev jodid
- škrob
- natrijev tiosulfat
- anisidin
- petrol eter
- silikagel
- kalijev hidroksid
- natrijev hidrogensulfat monohidrat

Standardi korišteni za identificiranje hlapljivih spojeva su:

- benzaldehid
- acetaldehid
- 2-nonanon
- 1-pentanol
- 2-etilfuran
- 1-heksanal
- 3-metilbutanol
- 2,4-heptadienal
- 2-heptanon
- 1-okten-3-ol
- 2-butanon
- 1-penten-3-ol
- oktan
- nonanal
- oktanal
- 4-metil-2-pentanol
- heptanal

3.1.3. Aparatura

Aparatura korištena tijekom eksperimentalnog dijela rada obuhvaća sljedeće uređaje:

- friteza
- UV/VIS spektrofotometar
- rotavapor
- sušionik
- GC/MS

3.2. METODE RADA

3.2.1. Prženje

Prženje je provedeno u svim uzorcima ulja i masti, pri čemu je sirovina za prženje bila pomfrit. Vagano je 300 g pomfrita i prženo u 2,5 L ulja ili masti na temperaturi od 170°C, u vremenu od 7 minuta. Nakon prženja, ulje je ohlađeno i profiltrirano kako bi se uklonili ostaci pržene sirovine. Izdvojen je uzorak ulja za provođenje daljnjih analiza te je skladišten do 4 tjedna u tamnim bocama volumena 250 mL. Preostalo ulje također je skladišteno u tamnim bocama volumena 500 mL, na sobnoj temperaturi i izvan dosega direktne sunčeve svjetlosti do sljedećeg prženja. Prilikom svakog sljedećeg prženja u fritezu je dodano, uz korišteno ulje od prethodnog puta, 250 mL svježeg ulja, odnosno masti kako bi se nadoknadio gubitak nastao interakcijom ulja i sirovine tijekom prženja te gubitak nastao izuzimanjem uzorka za analize. Prženje je provođeno svaki drugi dan, u periodu od 14 dana, u svim uzorcima ulja i masti. Daljnje analize provođene su na uzorcima odmah nakon provedenog prženja te prije sljedećeg prženja te svaki tjedan tijekom skladištenja kroz 4 tjedna.

3.2.2. Određivanje udjela slobodnih masnih kiselina

Udio slobodnih masnih kiselina određivan je u uzorcima ulja i masti nakon svakog prženja te tjedno tijekom 4 tjedna skladištenja prema metodi HRN EN ISO 660:2010.

Pripremljena je smjesa otapala dietil etera i etanola u omjeru 1:1 (V:V) koja je neposredno prije korištenja neutralizirana. U Erlenmayer-ovu tikvicu odvagano je oko 10 g uzorka i zatim otopljeno u 50 mL prethodno neutralizirane smjese otapala. Pripremljena otopina titrirana je natrijevim hidroksidom koncentracije 0,1 mol L^{-1} do promjene boje indikatora, fenolftaleina. Udio slobodnih masnih kiselina izražen je kao udio oleinske masne kiseline, a izračunat je prema jednadžbi [1].

$$\boldsymbol{SMK}(\%\ \boldsymbol{oleinske}) = \frac{\boldsymbol{V \cdot c \cdot M}}{\boldsymbol{10 \cdot m}} \qquad [1]$$

V je volumen otopine natrijevog hidroksida utrošenog za titraciju, u mL

c je točna koncentracija natrijevog hidroksida, u mol L^{-1}

M je molarna masa oleinske kiseline, u g mol^{-1}

m je masa uzorka ulja ili masti, u g

3.2.3. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj (PB) određivan je u uzorcima ulja prije i nakon svakog od 7 prženja te svaki tjedan tijekom 4 tjedna skladištenja prema standardnoj HRN EN ISO 3960:2017 metodi.

Pripremljena je smjesa otapala octene kiseline i izooktana u omjeru 3:2. U Erlenmayer-ovu tikvicu izvagano je 1-2 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 30 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} , sve do nestanka plavog obojenja. Peroksidni broj izražen je u milimolima aktivnog kisika po kilogramu (mmol O_2 kg^{-1}), a izračunat je prema jednadžbi [2].

$$PB = \frac{V - V_0}{m} \times 5 \qquad [2]$$

V je volumen natrijevog tiosulfata utrošenog za titraciju, u mL

V_0 je volumen natrijevog tiosulfata utrošenog za titraciju slijepe probe, u mL

m je masa uzorka ulja ili masti, u g

3.2.4. Određivanje anisidinskog broja

Anisidinski broj (AB) određivan je u uzorcima ulja i masti nakon svakog od 7 prženja te svaki tjedan tijekom četverotjednog skladištenja prema standardnoj HRN EN ISO 6885:2016 metodi.

Za analizu je pripravljena otopina uzorka. 4 ± 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, A_0 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml uzorka ulja ili masti 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, A_1 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml uzorka ulja ili masti i 1 ml reagensa s anisidinom, a zatim proveden postupak prema prethodno objašnjenoj 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 zaštiti od izravne svjetlosti.

Za pripremu slijepe probe, A_2 u epruvetu je pipetom dodano 5 ml izooktana i 1 ml reagensa s anisidinom te je zatim proveden postupak prema prethodno objašnjenoj proceduri. Anisidinski broj izračunat je prema jednadžbi [3].

$$AB = \frac{100\,QV}{m}\,[1{,}2(A_1 - A_2 - A_0)] \qquad [3]$$

Q je konstanta, u g mL^{-1} (Q = 0,01 g mL^{-1})

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

m je masa uzorka ulja ili masti, u g

A_0 je apsorbancija za neizreagirani uzorak

A_1 je apsorbancija za izreagirani uzorak

A_2 je apsorbancija za slijepu probu

3.2.5. Izračun totox broja

Totox broj (TB) se koristi za procjenu cjelokupnog oksidacijskog stanja ulja te je izračunat za sve uzorke nakon svakog prženja te nakon svakog od 4 tjedna skladištenja prema jednadžbi [4] koja je definirana u standardnoj HRN EN ISO 6885:2016 metodi.

$$TB = (2 \times PV) + AB \qquad [4]$$

PB je peroksidni broj

AB je anisidinski broj

3.2.6. Određivanje ukupnih polarnih spojeva

Ukupni polarni spojevi u uzorcima ulja i masti određivani su u sviježem ulju te nakon 1., 3., 5., i 7. prženja prema standardnoj HRN EN ISO 8420:2004 metodi.

Otapalo za eluaciju pripremljeno je miješanjem 87 volumena petroletera i 13 volumena dietil etera. Izvagano je 2,5 ± 0,1 g uzorka ulja ili masti u odmjernu tikvicu volumena 50 mL i otopljeno u 20 mL unaprijed pripremljenog otpala za eluaciju. Nakon toga tikvica s uzorkom je dopunjena do oznake otapalom. Osušena, ohlađena i izvagana tikvica volumena 250 mL postavljena je ispod zatvorenog sigurnosnog ventila pripremljene staklene kolone sa suspenzijom silikagela. Suspenzija silikagela pripremljena je od 25 g silikagela i 80 mL otapala za eluaciju. Nakon ulijevanja suspenzije u kolonu, višak otapala je ispušten do razine od 100 mm iznad silikagela, te je dodano oko 4 g kvarcnog pijeska na vrh kolone. 20 mL pripremljenog uzorka prenesen je pipetom u kolonu. Sigurnosni ventil je otvoren, te je otopina uzorka propuštena do gornjeg sloja pijeska u koloni. Zatim je u više navrata dodano ukupno 150 mL otapala za eluaciju u kolonu i propušteno u vremenu od 60 – 70 min. Nakon provedene eluacije, otapalo je otpareno pri sniženom tlaku na rotavaporu na temperaturi od 60°C. Zatim je tikvica sušena u intervalima po 30 min na 103±2°C u sušioniku do konstantne mase tj. dok razlika između 2 vaganja nije bila manja od 1 mg. Udio ukupnih polarnih spojeva izražava se kao maseni udio u postocima, izračunat je prema jednadžbi [5].

$$w = 100 - \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m} \qquad [5]$$

m_1 je masa u gramima tikvice i sadržaja (ne polarnih spojeva)

m_2 je masa u gramima prazne tikvice

m je masa u gramima početnog uzorka ulja ili masti

3.2.7. 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.

3.2.8. Određivanje hlapljivih spojeva

Sastav i udio hlapljivih spojeva u uzorcima ulja i masti je određen plinskom kromatografijom uz spektrometriju masa (GC/MS) nakon njihove izolacije, koristeći mikroekstrakciju na čvrstoj fazi (SPME).

Za analizu je korišteno divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksansko (DVB/CAR/PDMS) vlakno, duljine 2 cm i debljine omotača polimera 50/30 μm (Supelco, Bellefonte, SAD), te plinski kromatograf Agilent Technologies 6890N Network GC System (Agilent, Santa Clara, SAD) opremljen masenim detektorom tipa Agilent Technologies 5973 inert Mass Selective Detector.

U staklenu vijalu od 20 mL izvagano je 0,015 g internog standarda (4-metil-2-pentanol) i zatim je vijala nadopunjena uzorkom ulja ili masti do 10 g. Dodan je magnet, vijala je zatvorena čepom sa silikonskim septumom, te je postavljena u magnetsku miješalicu s grijačem. Uzorak je termostatiran na 40°C, 10 minuta, uz konstantno miješanje, a zatim je kroz silikonski septum postavljeno SPME vlakno. U sljedećih 30 min je provedena adsorpcija hlapljivih spojeva na vlakno, te neposredno nakon toga desorpcija s vlakna u injektor plinskog kromatografa u „splitless“ načinu rada, na 260°C, 1 minutu. Razdvajanje spojeva je provedeno pomoću ZB-5 kapilarne kolone (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) s 5 %-tnim fenilmetilpolisiloksanom kao stacionarnom fazom (Phenomenex, Torrance, SAD). Inicijalna temperatura pećnice od 40°C održavana je prvih 10 minuta, zatim je povišena na 200°C brzinom od 3 °C min^{-1}, te je na kraju povišena na 250°C brzinom od 20°C min^{-1}. Konačna temperatura održana je 5 minuta. Kao plin nosioc korišten je helij s konstantnom brzinom protoka od 1,0 mL min^{-1}. Temperatura GC/MS sučelja bila je 280 °C, a temperatura izvora 230 °C. U masenom spektru zabilježeni su svi ioni molekulske mase 50 – 550. Identifikacija hlapljivih spojeva provedena je usporedbom retencijskog vremena i masenih spektara

detektiranih spojeva s onima prethodno injektiranih standarada. Za izradu baze korišteni su komercijalo dostupni standardi: benzaldehid, acetaldehid, 2-nonanon, 1-pentanol, 2-etilfuran, 1-heksanal, 3-metilbutanol, 2,4-heptadienal, 2-heptanon, 1-okten-3-ol, 2-butanon, 1-penten-3-ol, oktan, nonanal, oktanal i heptanal. Kvantifikacija svakog pojedinog spoja određena je korištenjem izrađenih baždarnih krivulja uzimajući u obzir koncentraciju i odziv internog standarda (4-metil-2-pentanola) prilikom svakog injektiranja.

3.2.9. Senzorska analiza

Nakon 2., 4. i 5. prženja provedena je senzorska analiza prženog krumpira kojom se određivala preferencija potrošača ovisno o uljima i masti za prženje. U senzorskim analizama sudjelovalo je redom, 31, 27 i 23 osoba koje su ocjenjivale uzorke. Ocjenjivački listić sadržavao je ocjene od 1 do 5 te su kušači morali poredati šifrirane uzorke štapića krumpira prema preferenciji, od najlošijeg prema najboljem (1-najlošije, 5-najbolje). Izgled ocjenjivačkog listića prikazan je u prilogu 1.

3.2.10. Upitnik o upotrebi ulja i masti za prženje

Proveden je upitnik o upotrebi ulja i masti za prženje u kućanstvima kojim su ispitane navike potrošača i njihovo mišljenje o kvaliteti različitih vrsta ulja. Izrađen je pomoću Google obrazaca i bio je dostupan na internet mreži. Sastojao se od 3 pitanja o demografskim podacima ispitanika i 6 pitanja o temi, na koja su ispitanici odgovarali na pitanja tipa „višestruki izbor sa jednim mogućim odgovorom“ ili „rešetka“. Podaci su obrađeni u Microsoft excel programu i prikazani tortnim ili stupčastim grafovima. Upitnik je prikazan u prilogu 2.

3.2.11. Statistička analiza

Statistička analiza provedena je kako bi se utvrdio utjecaj prženja na sastav i pojedine parametre kvalitete ulja i masti. Provedena je jednofaktorska analiza varijance uz pomoć programa Microsoft excela.

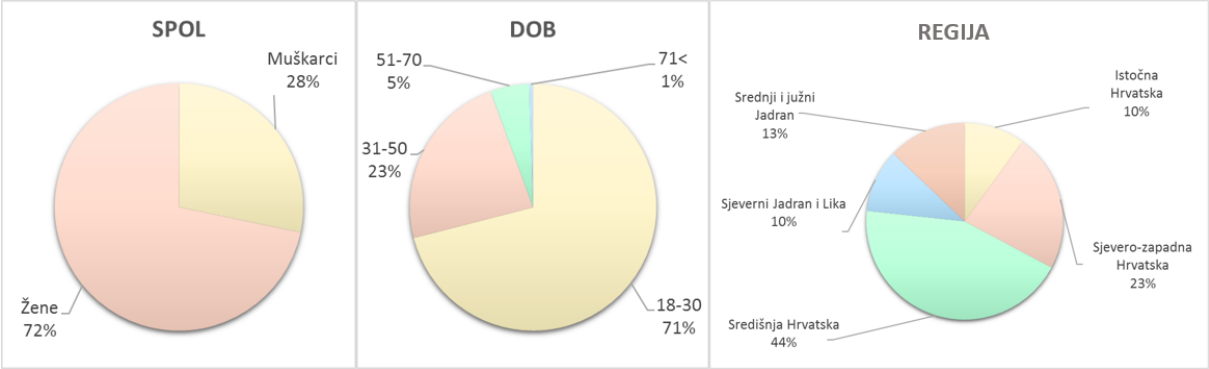
4. REZULTATI I RASPRAVA

Prženje je vrlo stara metoda pripreme hrane (Santos i sur., 2013), a uz to i jedna od zastupljenijih, kako u industriji tako i u kućanstvima. Različite namirnice od mesa, ribe, pomfrita do uštipaka i drugih slatkih delicija prže se u ulju. Uglavnom se provodi pri temperaturi od 180°C, nekoliko minuta (Belitz i sur., 2009.) Prženje je proces koji poboljšava senzorska svojstva namirnica, stvarajući komponente arome, atraktivnu boju te hrskavu koricu i teksturu, što potrošači vole i traže (Santos i sur., 2013). S obzirom da je poznato da takva hrana potiče osjećaj ugode i stvara ovisnost, ne čudi da mnogi često posežu za njom i uživaju u konzumaciji iste (Schulte i sur., 2015). Unatoč dokazanim štetnim učincima po zdravlje, ljudi se teško odriču hrane koju vole, zbog toga se sve više istražuju koji je izbor zdravstveno prihvatljiviji i izabiru kompromisno rješenje. Postoje radovi koji ispituju kvalitetu ulja za prženje u industrijskim ili laboratorijskim uvjetima, ali malo je onih koji se bave tim problemom u našim kuhinjama. Stoga je cilj ovog rada bio utvrditi koje je ulje najbolje za prženje u kućanstvu.

4.1. UPOTREBA ULJA I MASTI ZA PRŽENJE U KUĆANSTVIMA U HRVATSKOJ

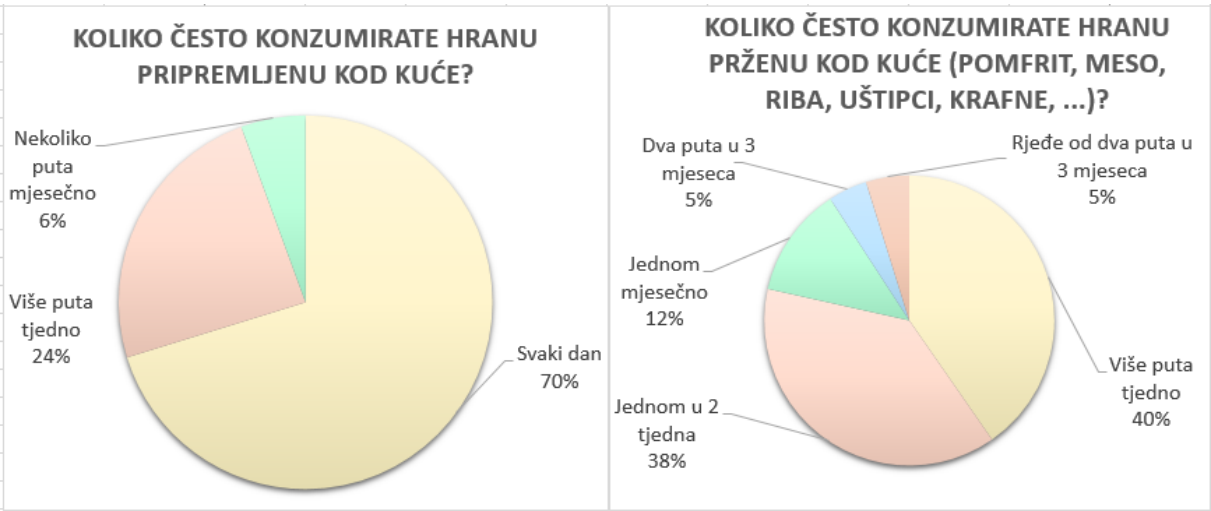
Kao dio eksperimentalnog dijela rada, najprije je proveden upitnik o upotrebi ulja i masti za prženje u kućanstvima. Rezultati upitnika su prikazani na slikama 1 do 5, a obrazac za upitnik nalazi se u Prilogu 2. Upitnik je proveden na razini Republike Hrvatske, putem internet obrasca te obuhvaća 414 ispitanika.

Na Slici 1 su prikazani demografski podaci sudionika upitnika. U svojem radu Moore i Tarnai (2002) navode da u internet upitnicima češće sudjeluju žene od muškaraca i mlađe od starijih dobnih skupina, što je vidljivo i na primjeru ovog upitnika. Sudionici su većim djelom iz Središnje i Sjeverozapadne Hrvatske (67%), što odgovara činjenici da je taj prostor Republike Hrvatske gušće naseljen u odnosu na ostatak države (DZS, 2017).



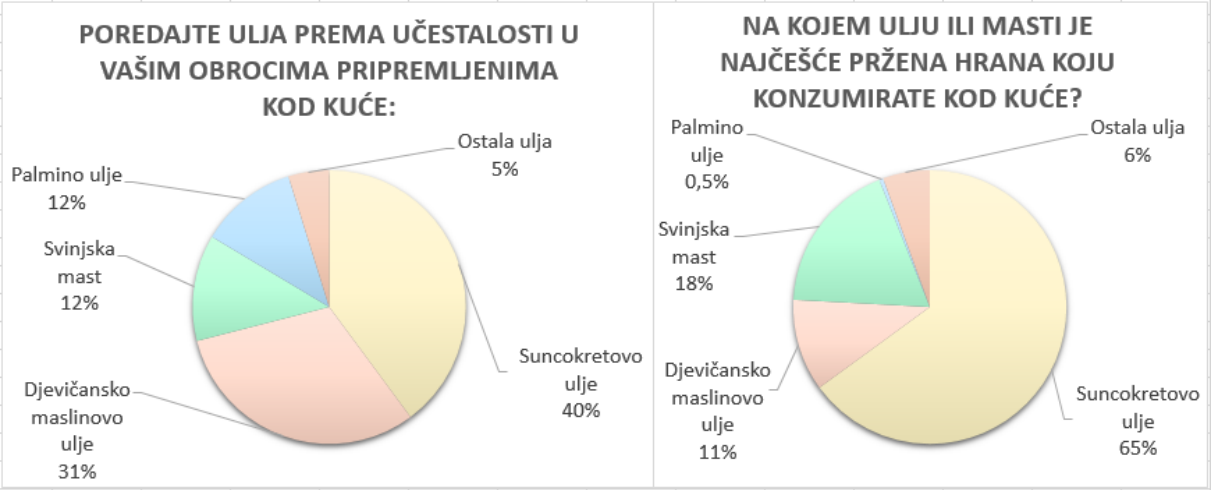
Slika 1. Demografski podaci sudionika ankete

Čak 70% ispitanika konzumira hranu pripremljenu kod kuće svaki dan, što je pozitivna praksa, no visok postotak tih pripremljenih obroka čini pržena hrana (Slika 2). 40% ispitanika konzumira hranu prženu kod kuće (pomfrit, meso, riba, uštipci, krafne, …) više puta tjedno, a još 38% barem jednom u 2 tjedna.



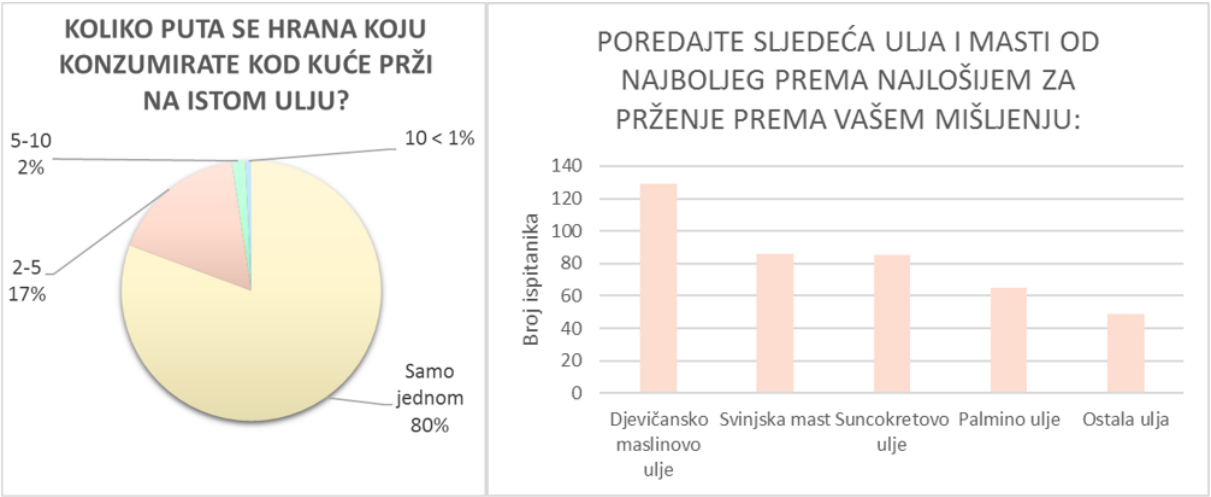
Slika 2. Učestalost konzumacije hrane i pržene hrane kod kuće

Kada se uzmu u obzir svi obroci ispitanika pripremljeni kod kuće, ulje koje se najviše koristi je suncokretovo ulje, zatim slijedi djevičansko maslinovo ulje, pa svinjska mast, palmino ulje i ostala ulja (Slika 3). Za prženje ispitanici koriste najčešće suncokretovo ulje (65%), pa svinjsku mast (18%), djevičansko maslinovo ulje (11%), ostala ulja (6%) i palmino ulje (0,5%) (Slika 2). Iz ovih rezultata je vidljivo da je suncokretovo ulje uvjerljivo najzastupljenije u prehrani ispitanika.



Slika 3.Učestalost vrste ulja u obrocima općenito i u prženoj hrani pripremljenoj kod kuće

Također, većina ispitanika, 81% hranu prži na istom ulju samo jednom, 17% ispitanika 2-5 puta, 2% ispitanika 5-10 puta i samo 0,7% ispitanika više od 10 puta. Najveći broj ispitanika je ulja i masti poredao od najboljeg prema najlošijem za prženje, ovim redoslijedom: djevičansko maslinovo ulje, svinjska mast, suncokretovo ulje, palmino ulje, ostala ulja (Slika 4).



Slika 4. Broj prženja na istom ulju i rangiranje ulja prema kvaliteti za prženje

Na kraju, 52% ispitanika se izjasnilo da odabir ulja za prženje ovisi o kvaliteti, 28% ispitanika o navici, a 20% ispitanika o cijeni (Slika 5). Iz ovoga je vidljivo da su ljudi spremni izdvojiti više novaca za kvalitetnije ulje, no potrebna je promjena njihovih navika, na što se može utjecati pravilnim informiranjem i edukacijom javnosti o kvaliteti ulja i prikladnosti za različite oblike termičke obrade.

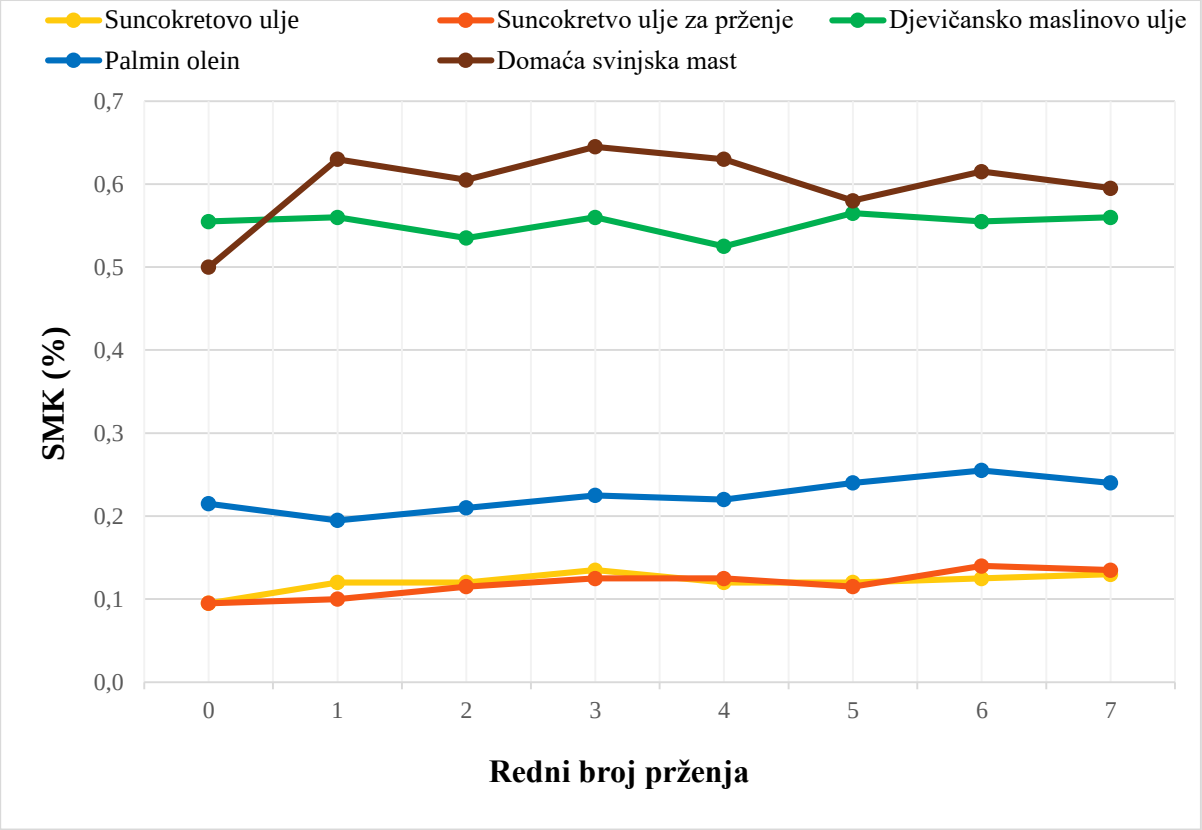
Slika 5. Kriteriji za odabir ulja za prženje u kućanstvu

S obzirom da je utvrđeno da ispitanici najviše konzumiraju suncokretovo ulje, ono je uvršteno u ulja na kojima će se provoditi prženje u ovom radu. Zatim je odabrano suncokretovo ulje za višekratno prženje, prisutno na tržištu, kako bi se usporedilo sa standardnim suncokretovim uljem. Djevičansko maslinovo ulje odabrano je zbog sve veće prihvaćenosti u kontinentalnom dijelu Hrvatske te sveprisutnih kontroverzi oko štetnosti prženja na djevičanskom maslinovom ulju. Palmin olein i svinjska mast odabrani su zbog višeg udjela zasićenih masnih kiselina i pretpostavke da su stoga stabilniji prilikom prženja. Palmino ulje se upravo zbog svoje stabilnosti najčešće koristi za prženje u industriji. Također, trend konzumacije svinjske masti raste, što je bila dodatna motivacija za njeno uvrštavanje u rad. Upitnik je pokazao da samo 5% ispitanika koristi neka druga ulja u obrocima pripremljenima kod kuće, stoga nije provođeno daljnje istraživanje o kojim uljima se radi, te ona nisu uvrštena u rad.

4.2. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA KVALITETU ULJA I MASTI

Nakon prženja krumpirića u uzorcima ulja i masti, određeni su osnovni parametri kvalitete ulja i masti koji pokazuju stupanj hidrolitičkog i oksidacijskog kvarenja. Svi podaci prikazani su kao srednja vrijednost najmanje dva određivanja, a uzorci ulja označeni su brojevima od 0 do 7, pri čemu 0 označava početni uzorak ulja ili masti prije prženja, a brojevi 1 do 7 uzorke izuzete nakon 1. do 7. prženja.

Na Slici 6 prikazan je udio slobodnih masnih kiselina u uzorcima ulja i masti, određen nakon prženja, a izražen kao udio oleinske masne kiseline.



Slika 6. Udio slobodnih masnih kiselina u uzorcima ulja i masti nakon prženja

U reakciji hidrolize dolazi do raspada triacilglicerola ulja na diacilglicerol i slobodne masne kiseline uz prisustvo vode. Da bi se reakcija odvila, potrebno je da se ulje i voda povežu, što je moguće uz visoki tlak i temperaturu od 260°C ili pri nižim temperaturama (temperature prženja) uz prisustvo surfaktanta, tvari koje smanjuju površinsku napetost. Tijekom procesa rafinacije ulja, nastaju produkti raspada koji mogu sadržavati surfaktante, stoga već u samom procesu proizvodnje postoji mogućnost odvijanja hidrolize i nastanka slobodnih masnih kiselina. Također, hrana koja se prži može sadržavati surfaktante, kao i friteza u kojoj se vrši prženje, a prethodno nije dobro isprana od deterdženta (Gupta, 2005). Udio SMK se smatra parametrom kvalitete ulja jer porast uzrokuje razvoj stranog okusa i mirisa u uljima, a posljedično i u prženoj hrani (Diop i sur., 2014). U rafiniranim uljima (suncokretovo ulje, suncokretovo ulje za višekratno prženje, palmin olein) udio SMK je uglavnom nizak, a kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja koje ne podliježe procesu rafinacije može biti nešto viši (Santos i sur., 2013).

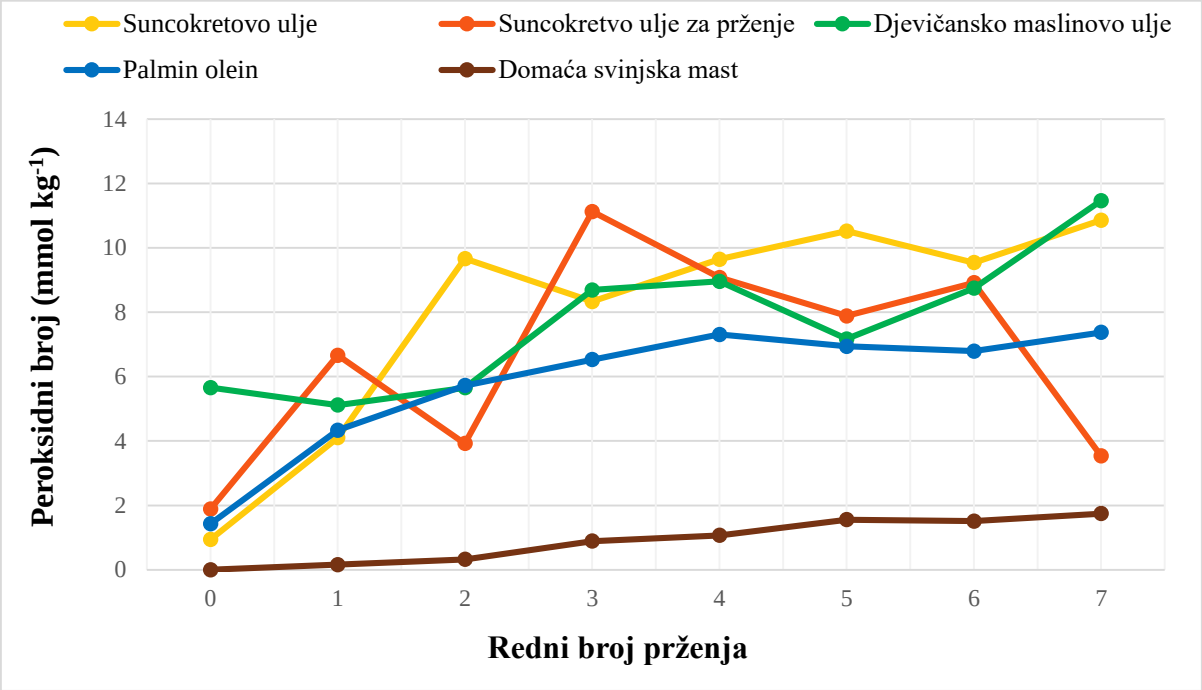
Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012, u danjem tekstu Pravilnik, 2012), udio SMK u jestivim rafiniranim biljnim uljima (suncokretovo ulje, suncokretovo ulje za prženje, palmin olein) ne smije prelaziti 0,3%, a u svinjskoj masti 0,75%. U ekstra djevičanskom maslinovom ulju udio SMK ne smije prelaziti 0,8% što je određeno Uredbom Komisije (EEZ) br. 2568/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize (1991). Rezultati su pokazali da je u svim uzorcima ulja i masti udio SMK unutar granica propisanih Pravilnikom (2012) i Uredbom (1991). Statističkom obradom je utvrđeno da višekratno prženje ima utjecaj na udio SMK suncokretovog ulja za prženje, palminog ulja i svinjske masti ($p < 0,05$), dok kod suncokretovog ulja i maslinovog ulja taj utjecaj nije utvrđen. Blagi porast SMK koji je vidljiv kod nekih uzoraka ulja može biti uzrokovan otpuštanjem vode iz sirovine koja se pržila i tako povećala hidrolizu ulja (Gupta, 2005). Porast udjela SMK nije pravilan što se može pripisati činjenici da SMK mogu istovremeno nastajati i isparavati s površine ulja zbog dovoljnog tlaka pare pri temperaturama prženja (SMK manje molekulske mase), pa posljedično dolazi do smanjenja SMK. Zbog toga udio SMK, iako je često korišten, nije najpouzdaniji parametar za procjenu kvalitete ulja tijekom prženja (Diop i sur., 2014) te se moraju uzeti u obzir i ostali parametri kvalitete.

Peroksidni broj najčešći je parametar za procjenu oksidacijskog stanja ulja (Sebastian i sur., 2014). Lipidna oksidacija ulja odvija se na nezasićenim masnim kiselinama triglicerida (Sahin i Sumnu, 2009), pri čemu nastaju primarni produkti oksidacije, hidroperoksidi (Koh i Surh, 2015). Peroksidni broj pokazuje do koje je mjere ulje podleglo primarnoj oksidaciji. Intenzitet oksidacije se povećava kada je ulje izloženo kisiku iz zraka, svjetlosti, toplini i tvarima s prooksidacijskim djelovanjem (Koh i Surh, 2015).

Na Slici 7 prikazane su vrijednosti za peroksidni broj u uzorcima ulja i masti, određene nakon prženja, a izražene kao milimoli aktivnog kisika po kilogramu ulja.

Prema Pravilniku (2012), u jestivim rafiniranim uljima peroksidni broj ne smije biti veći od 7 mmol kg^{-1}, a u svinjskoj masti veći od 2 mmol kg^{-1}. Prema Uredbi (1991), u ekstra djevičanskom maslinovom ulju peroksidni broj ne smije biti veći od 10 mmol kg^{-1}. Iz rezultata je vidljivo da su početne vrijednosti za peroksidni broj svih svježih ulja i masti unutar vrijednosti propisanih važećom legislativom (Slika 7). Prženjem dolazi do porasta tih vrijednosti, te peroksidni broj za suncokretovo ulje prelazi granične vrijednosti Pravilnika već nakon 2. prženja. Poznato je kako polinezasićene masne kiseline imaju smanjenu stabilnost pri povišenim temperaturama jer lako reagiraju sa kisikom i tvore perokside (Diop i sur., 2014). S obzirom da suncokretovo ulje sadrži oko 60-70% linolne masne kiseline koja je polinezasićena (Gupta, 2002), ovakav rezultat je logičan. Suncokretovo ulje za prženje je obogaćeno

vitaminom E koji djeluje kao antioksidans. Unatoč tome, rezultati su pokazali da je stabilnost ulja neznatno povećana jer peroksidni broj prelazi granične vrijednosti propisane Pravilnikom (2012) već nakon 3. prženja.

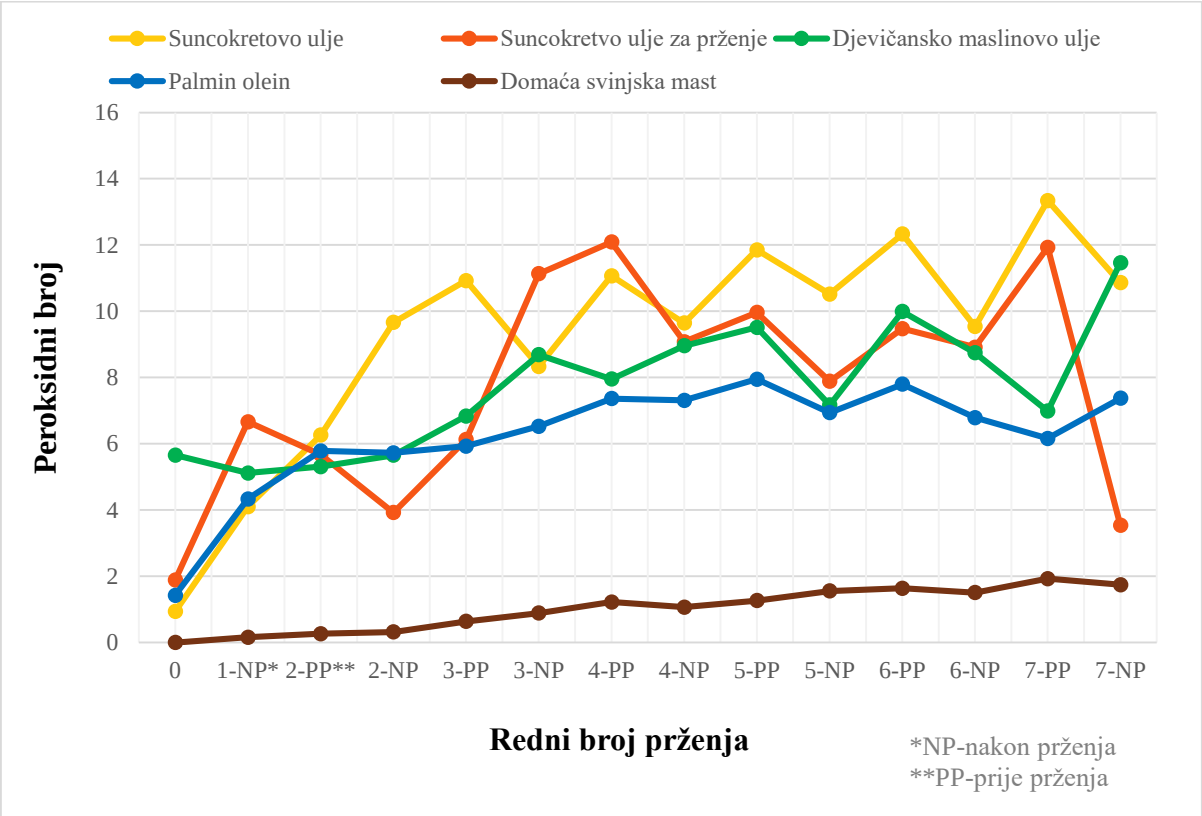


Slika 7. Vrijednosti za peroksidni broj u uzorcima ulja i masti nakon prženja

Peroksidni broj za palmin olein prelazi granične vrijednosti nakon 4. prženja jer je s oko 40% mononezasićene oleinske kiseline i oko 40% zasićene palmitinske kiseline (Gupta, 2002) ipak nešto stabilniji od suncokretovog ulja s i bez dodatka vitamina E. Ekstra djevičansko maslinovo ulje sadrži 55-83% mononezasićene oleinske kiseline, 3,5-21% polinezasićene linolne kiseline i 7,5-20% zasićene palmitinske kiseline (Boskou, 2002). Iako u svojem sastavu sadrži visok udio mono i polinezasićenih masnih kiselina koje lako podliježu oksidaciji, maslinovo ulje sadrži i visok udio spojeva koje djeluju kao antioksidansi, stoga peroksidni broj prelazi graničnu vrijednost tek nakon 7. prženja. Svinjska mast pokazala se najstabilnijom. Ona sadrži oko 44% mononezasićene oleinske, ali i oko 27% zasićene palmitinske i 11% zasićene stearinske kiseline (Gunstone, 1996) te ostaje unutar granica Pravilnika i nakon 7. prženja.

Uz vrijednosti za peroksidni broj u uzorcima ulja i masti određene nakon prženja, na Slici 8 su prikazane i vrijednosti za peroksidni broj određene neposredno prije sljedećeg prženja, dakle nakon što se ulje ohladilo. Kod krivulje vrijednosti peroksidnog broja za suncokretovo ulje vidljivo je da peroksidni broj raste kontinuirano sve do mjerenja prije 3. prženja, a zatim pada i raste do zadnjeg mjerenja. Rast peroksidnog broja se odvija i tijekom hlađenja kada je ulje za prženje izloženo zraku pri visokim temperaturama. Tijekom 3. prženja

peroksidni broj se smanjio jer je došlo do raspada peroksida na sekundarne produkte oksidacije. Ono što je zanimljivo je da se peroksidni broj ponovo povećava prije 4. prženja, a zatim smanjuje nakon 4. prženja. Do zadnjeg mjerenja peroksidni broj konstantno raste prije prženja i pada nakon prženja. Ovakva pojava može se pripisati nestabilnosti peroksida koji se tijekom prženja, odnosno uslijed visokih temperatura, razlažu brže nego što novi peroksidi nastaju, a zatim tijekom hlađenja uz prisustvo kisika nastaju novi peroksidi (Tarmizi i sur., 2016).

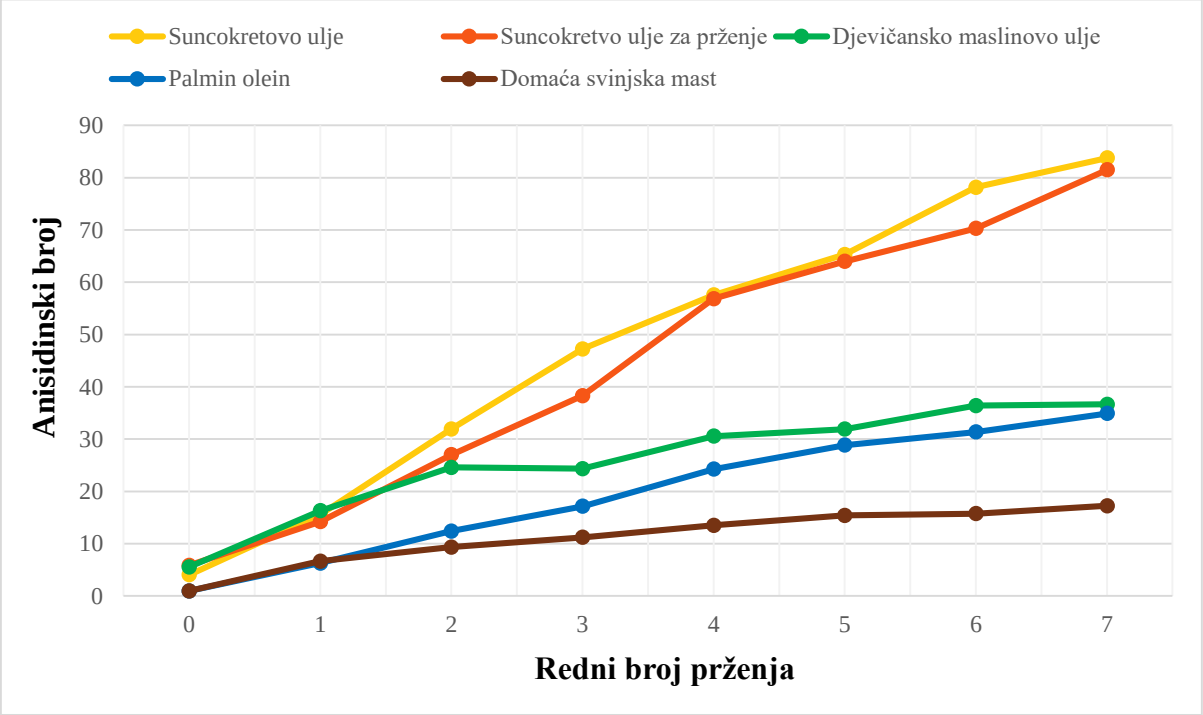


Slika 8. Vrijednosti za peroksidni broj u uzorcima ulja i masti prije i nakon prženja

Kod suncokretovog ulja za prženje pad se javlja već kod mjerenja prije 2. prženja, ali može se reći da do raspada peroksida na sekundarne produkte oksidacije dolazi nakon 4. prženja gdje započinje kontinuirani rast i pad peroksidnog broja. Peroksidni broj u maslinovom ulju povećava se do mjerenja nakon 3. prženja, a zatim naizmjenično raste i pada. Kod palminog ulja peroksidni broj kontinuirano raste do mjerenja prije 4. prženja, a zatim kontinuirano raste i pada. Kod svinjske masti vidljiv je samo vrlo blagi konstantni rast peroksidnog broja što potvrđuje stabilnost svinjske masti na povišenim temperaturama.

S obzirom da se nakon određenog perioda primarni produkti počinju razlagati na sekundarne, prilikom procjene oksidacijskog statusa ulja potrebno je uzeti u obzir i primarne i sekundarne produkte (Koh i Surh, 2015). Hidroperoksidi koji nastaju tijekom primarne

oksidacije ulja, izrazito su nestabilni te se raspadaju i sudjeluju u formiranju slobodnih radikala, alkohola, aldehida, ketona, kiselina, dimera, trimera, polimera i cikličkih spojeva (Warner i Gupta, 2003). Anisidinski broj (AB) pokazuje količinu sekundarnih produkata oksidacije, a bazira se na reakciji viših nezasićenih aldehida sa *p*- anisidinom u kiselom mediju. (Rade i sur., 2001; Dimić i Turkulov, 2000). Smatra se da je anisidinski broj pouzdanija mjera za stupanj oksidacije ulja jer su sekundarni produkti oksidacije stabilniji od peroksida koji nastaju tijekom primarne oksidacije ulja (Sebastian i sur., 2014). Prema Gupti (2005) preporučeno je da anisidinski broj za svježe ulje za prženje bude manji od 4, a maksimalno 6, dok je prema Rade i suradnicima (2001) te Dimić i Turkulovu (2000) gornja granica 10. Na Slici 9 prikazane su vrijednosti za anisidinski broj u uzrocima ulja i masti, određene nakon prženja.

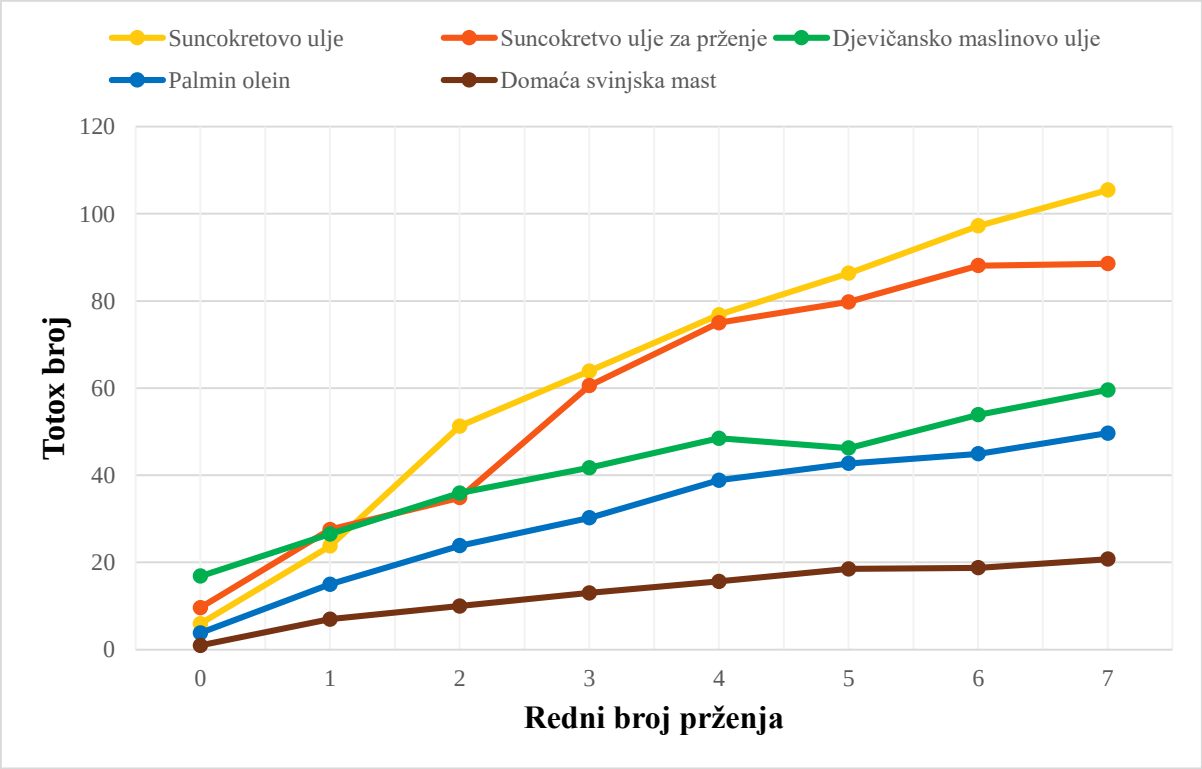


Slika 9. Vrijednosti za anisidinski broj u uzrocima ulja i masti nakon prženja

Vrijednosti anisidinskog broja za svježa ulja u rasponu od 1,0 do 5,9 što govori da su ulja prije prženja bila prihvatljive kvalitete. S obzirom na to da ulja sa više polinezasićenih masnih kiselina mogu imati više vrijednosti i u svježem obliku (Merwe i sur., 2003), prihvatljive su nešto više vrijednosti za suncokretovo ulje (4,1), suncokretovo ulje za prženje (5,9). Za maslinovo ulje vrijednost je također nešto viša (5,6) s obzirom da se radi o nerafiniranom ulju. Vrijednosti za anisidinski broj suncokretovog ulja, suncokretovog ulja za prženje i maslinovog ulja su bile više od 10 već nakon 1. prženja. Svakim sljedećim prženjem

vrijednosti su značajno rasle u suncokretovom ulju i suncokretovom ulju za prženje, dok je u maslinovom ulju rast bio vidljivo sporiji, te je između 2. i 3. prženja stagnirao. Suncokretovo ulje i suncokretovo ulje za prženje su ulja najviše sklona oksidacijskoj degradaciji zbog visokog udjela polinezasićenih masnih kiselina. Vrijednosti anisidinskog broja u palminom oleinu su dosegle granicu od 10 nakon 2.prženja te je uslijedio porast tijekom sljedećih prženja sličan onom kod maslinovog ulja. Kako maslinovo ulje sadrži viši udio nezasićenih masnih kiselina u odnosu na palmin olein, pokazuje nešto lošiji rezultat od palminog oleina. U svinjskoj masti su vrijednosti porasle preko 10 nakon 3. prženja, ali je rast tijekom sljedećih prženja bio znatno sporiji u odnosu na sva ostala ulja, što je i očekivano s obzirom na njegov sastav masnih kiselina.

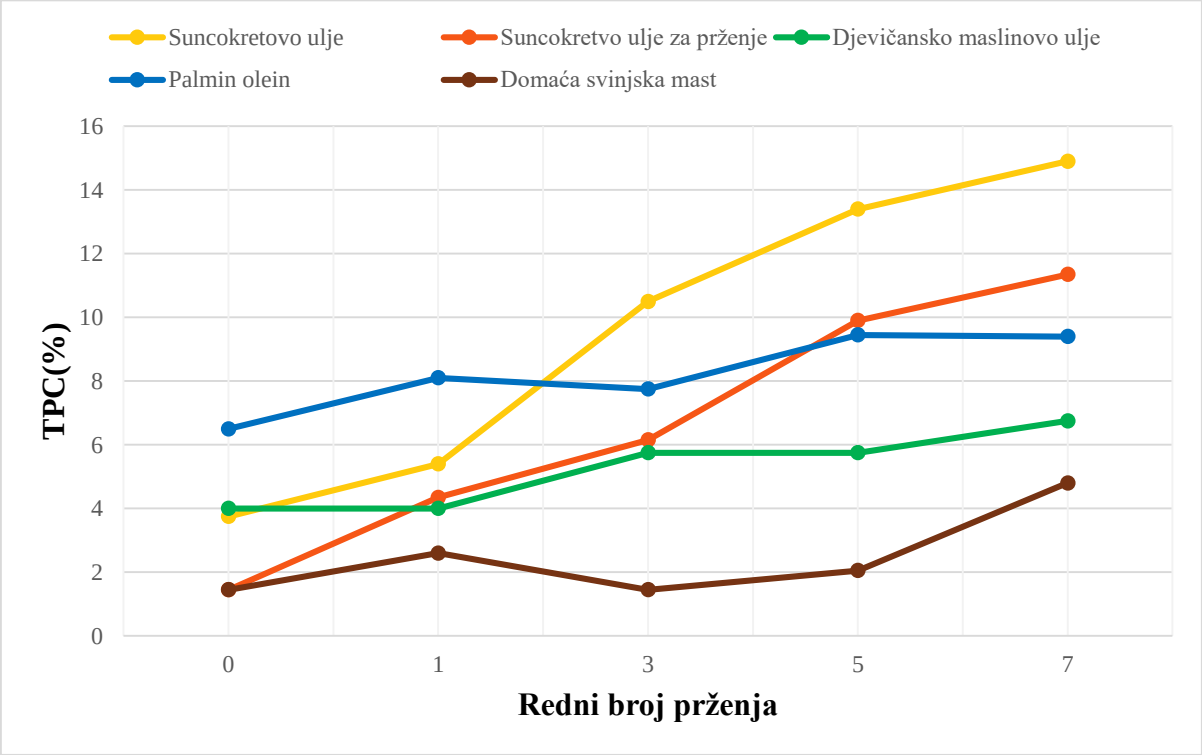
Na Slici 10 prikazane su vrijednosti za totox broj, dobivene izračunom iz peroksidnog i anisidinskog broja, određenih nakon svakog prženja. Izračun totox broja uključuje parametre za praćenje i primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, stoga omogućuje bolju procjenu ukupne oksidacije ulja (Shahidi, 2005). Vrijednosti za totox broj svih uzoraka se povećavaju svakim prženjem. Najniže te ujedno i najbolje vrijednosti totox broja izmjerene su za svinjsku mast, zatim za palmin olein i maslinovo ulje, a za suncokretovo ulje za prženje i suncokretovo ulje izmjerene su najviše vrijednosti.



Slika 10. Vrijednosti za totox broj u uzorcima ulja i masti nakon prženja

4.3. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA UDIO POLARNIH SPOJEVA

Udio ukupnih polarnih spojeva još je jedan od pokazatelja razine prisutnosti oksidacijskih produkata razgradnje u ulju (Sebastian i sur., 2014). Mjerenjem ukupnih polarnih spojeva (TPC) dobivamo informaciju o količini novonastalih spojeva, više polarnosti od triglicerida. Neki od polarnih spojeva koji su karakteristični za svježa ulja su steroli, tokoferoli, mono- i digliceridi, slobodne masne kiseline. Tijekom prženja, uslijed reakcija oksidacije i hidrolize, nastaju i neki drugi polarni spojevi, poput epoksida, aldehida, ketona, alkohola, kiselina, mono- i diglicerida. Formiranje tih spojeva indicira da dolazi do raspada ulja, a kada udio TPC naraste do 25%, smatra se da je ulje neprikladno za korištenje i treba biti zamijenjeno svježim uljem (Serjouie i sur., 2010). Oksidacija ulja uzrokovana je aeracijom tijekom prženja koja je inducirana stvaranjem mjehurića vode koja potječe iz hrane (Diop i sur., 2014). Na Slici 11 prikazan je udio ukupnih polarnih spojeva u uzorcima ulja i masti, određen nakon 1., 3., 5. i 7. prženja.



Slika 11. Udio ukupnih polarnih spojeva u uzorcima ulja nakon prženja

Prema Gupti (2005) poželjno je da udio TPC u svježim uljima bude niži od 2%, a maksimalno 4% jer pri višim vrijednostima ulja vrlo brzo oksidiraju. Udio TPC u suncokretovom ulju za prženje i svinjskoj masti odgovara poželjnim početnim vrijednostima, u

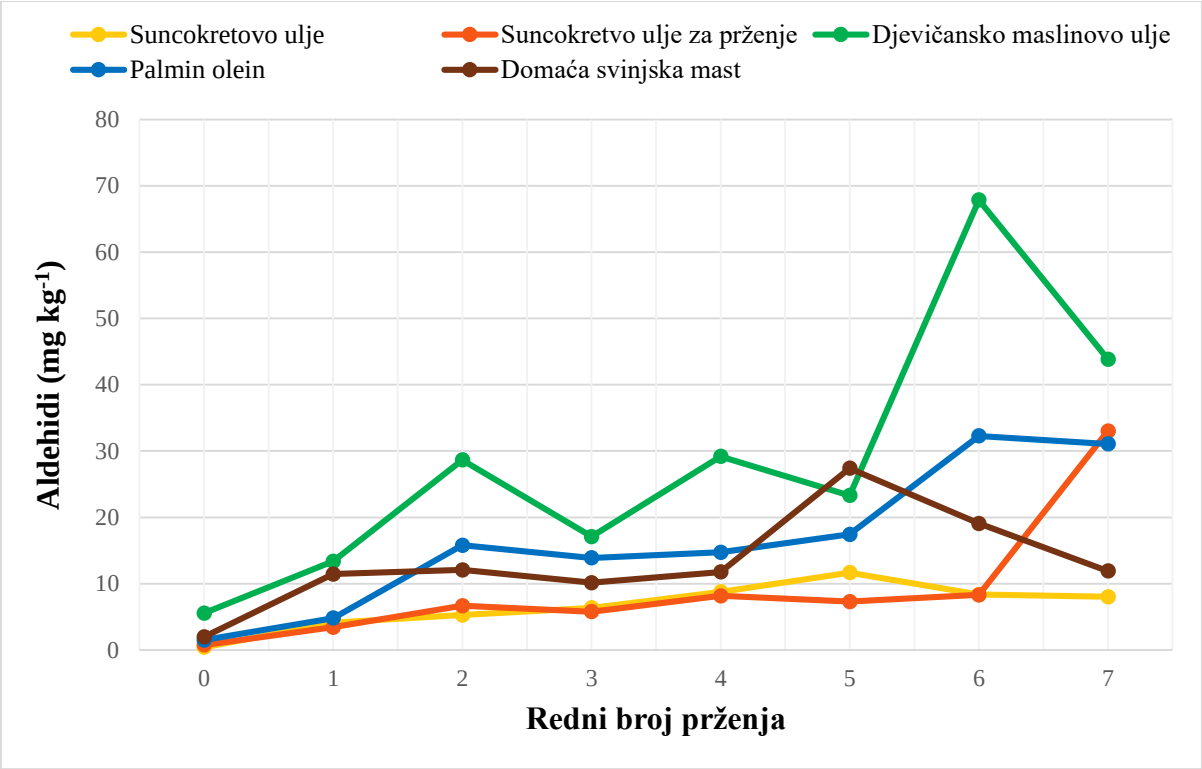
maslinovom i suncokretovom ulju vrijednosti su na granici, a u palminom oleinu udio TPC je viši od poželjnog. Iako se u literaturi navodi da uz viši početni udio TPC u ulju dolazi do brže oksidacije (Gupta, 2005), a time i bržeg porasta TPC vrijednosti, rezultati ovog rada ne potvrđuju tu tezu. Porast udjela TPC između 1. i zadnjeg mjerenja u maslinovom ulju bio je 2,8%, u palminom oleinu 2,9%, u svinjskoj masti 3,4%, u suncokretovom ulju za prženje 9,9% i u suncokretovom ulju 11,2%. Konačne vrijednosti za TPC bile su najniže za svinjsku mast, pa maslinovo ulje, palmin olein, suncokretovo ulje za prženje i suncokretovo ulje. Nakon 1. prženja kod suncokretovog ulja i nakon 3. prženja kod suncokretovog ulja za prženje, zabilježena je brža sinteza polarnih spojeva. S obzirom da polinezasićene masne kiseline brže podliježu oksidaciji od zasićenih (Juárez i sur., 2011), visoke konačne vrijednosti u suncokretovom ulju i suncokretovom ulju za prženje mogu se pripisati sastavu masnih kiselina u tim uljima. Kod maslinovog ulja i palminog oleina porast između prvog i zadnjeg mjerenja bio je najmanji, s time da je palmin olein sadržavao nešto više TPC od samog početka. Udio TPC u svinjskoj masti je bio najniži u svim mjerenjima zbog većeg udjela stabilnijih nezasićenih masnih kiselina u ulju koje su otpornije na oksidaciju. U velikom broju zemalja Europe nacionalnim propisima je određena gornja dopuštena granica za TPC od 25%, a varira od 24% do 30% (Oleotest, 2016). No, ne postoji propisana granica na razini Europske unije. U Hrvatskoj postoji Vodič dobre higijenske prakse i primjene HACCP načela za institucionalne kuhinje (Knezić i sur., 2010), prema kojem je gornja granica za TPC 24%, no još uvijek ne postoji nacionalni propis. Sva analizirana ulja su i nakon zadnjeg mjerenja imala niže vrijednosti za TPC od preporučenih, stoga su po ovom parametru odgovarajuće kvalitete.

4.4. UTJECAJ PORCESA PRŽENJA NA HLAPLJIVE SPOJEVE

Kako su tijekom prženja ulja i masti izložena visokim temperaturama uz prisustvo kisika, dolazi do razgradnje ulja i nastanka hlapljivih i nehlapljivih spojeva (Hosseini i sur., 2016). Esteri masnih kiselina iz ulja i masti, mogu se razgraditi i tvoriti hlapljive spojeve poput alkana, alkena, alkanoinskih kiselina, karbonilnih spojeva, policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ovi) i aromatičnih amina. Felton (1995) je utvrdio da su glavni hlapljivi spojevi koji nastaju tijekom prženja aldehidi, alkoholi, ketoni, alkani, fenoli i kiseline, a oni povezani sa rizikom od karcinogenog učinka su PAH-ovi, heterociklički amini i aldehidi. Ti razgradni produkti ulja i masti mogu ući u interakcije s proteinima i ugljikohidratima iz namirnice koja se prži, a produkti razgradnje ulja i produkti nastali u reakcijama između

komponenta hrane i ulja mogu imati negativan utjecaj na okus, boju, nutritivnu vrijednost i zdravstvenu ispravnost pržene hrane (Takeoka i sur., 1996).

Na slikama 12-15 prikazan je udio određivanih hlapljivih spojeva u uljima i masti tijekom prženja.



Slika 12. Koncentracija hlapljivih aldehida u uzorcima ulja i masti nakon prženja

Na Slici 12 prikazan je udio hlapljivih aldehida u uzorcima ulja i masti nakon prženja. Određena je koncentracija benzaldehida, heksanala, heptanala, 2,4-heptadienala, oktanala i nonanala, a na grafu je prikazana ukupna koncentracija svih određivanih spojeva. Poznato je da su aldehidi odgovorni za niz neugodnih mirisa koji vode do užeglosti. Zbog toga se heksanal često koristi za mjerenje stupnja lipidne oksidacije (Omar i sur., 2007). Osim toga, aldehidi mogu imati karcinogeni učinak zbog čega nije poželjan njihov visok udio u namirnici (Katragadda i sur., 2010).

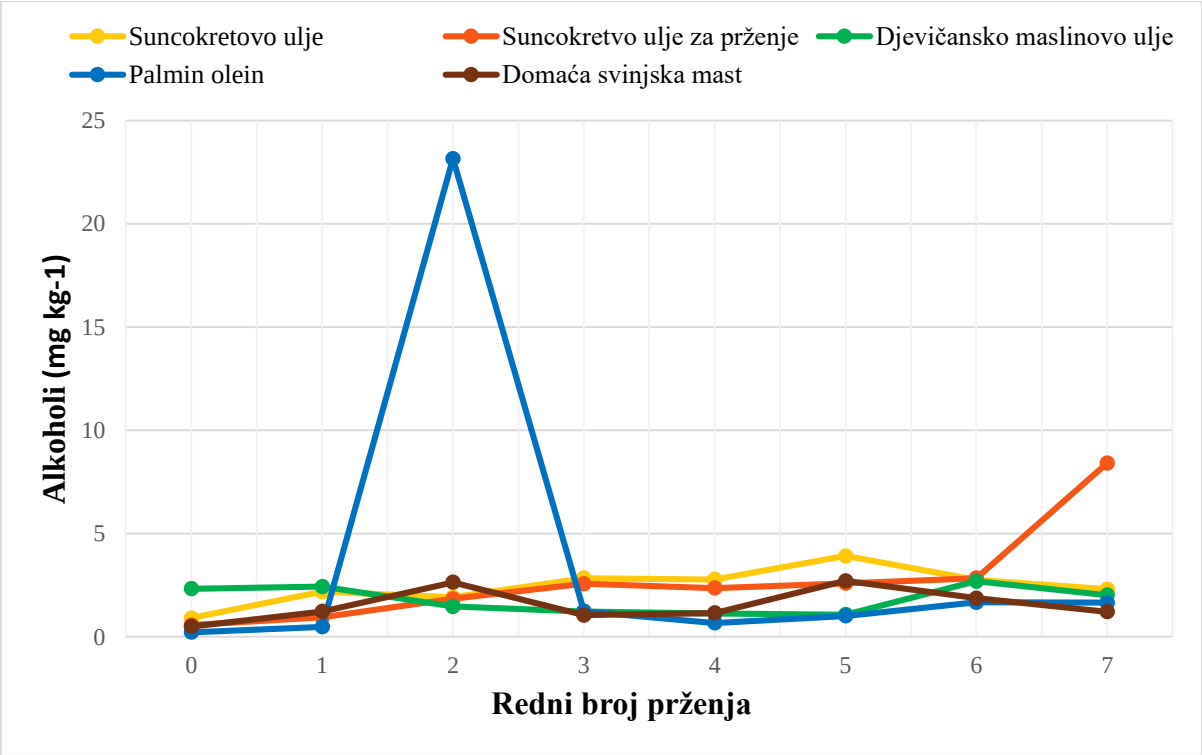
Iz rezultata je vidljivo da je udio aldehida najviši u djevičanskom maslinovom ulju. Nešto niža koncentracija određena je u sviježem palminom ulju i svinjskoj masti, a najniža u suncokretovom ulju za prženje i suncokretovom ulju. Razlog ovakvim rezultatima može biti to što se neka ulja rafiniraju, a neka ne. Ekstra djevičansko maslinovo ulje se dobiva izravno iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima (Uredba, 1991), dok se suncokretovo i

palmino ulje rafinira. U fazi rafinacije, deodorizaciji, uklanjaju se hlapljivi spojevi nastali raspadom produkata oksidacije, te spojevi arome i okusa, (Doleschall i sur., 2001), zbog čega je udio hlapljivih aldehida najniži u suncokretovom ulju. Iako se palmin olein također rafinira, udio hlapljivih aldehida je nešto viši jer prilikom transporta od zemlje proizvodnje do zemlje u kojoj se puni u ambalažu i distribuira, dolazi do oksidacijskih promjena, a time i do nastanka hlapljivih spojeva (Merwe i sur., 2003).

Koncentracija aldehida nepravilno raste u svim uzorcima ulja i masti tijekom prženja. U konačnici, najveći porast od 38,29 mg kg $^{-1}$ utvrđen je u maslinovom ulju, zatim 32,27 mg kg $^{-1}$ u suncokretu za prženje, 29,58 mg kg $^{-1}$ u palminom oleinu, 9.93 mg kg $^{-1}$ u svinjskoj masti i 7, 60 mg kg $^{-1}$ u suncokretovom ulju.

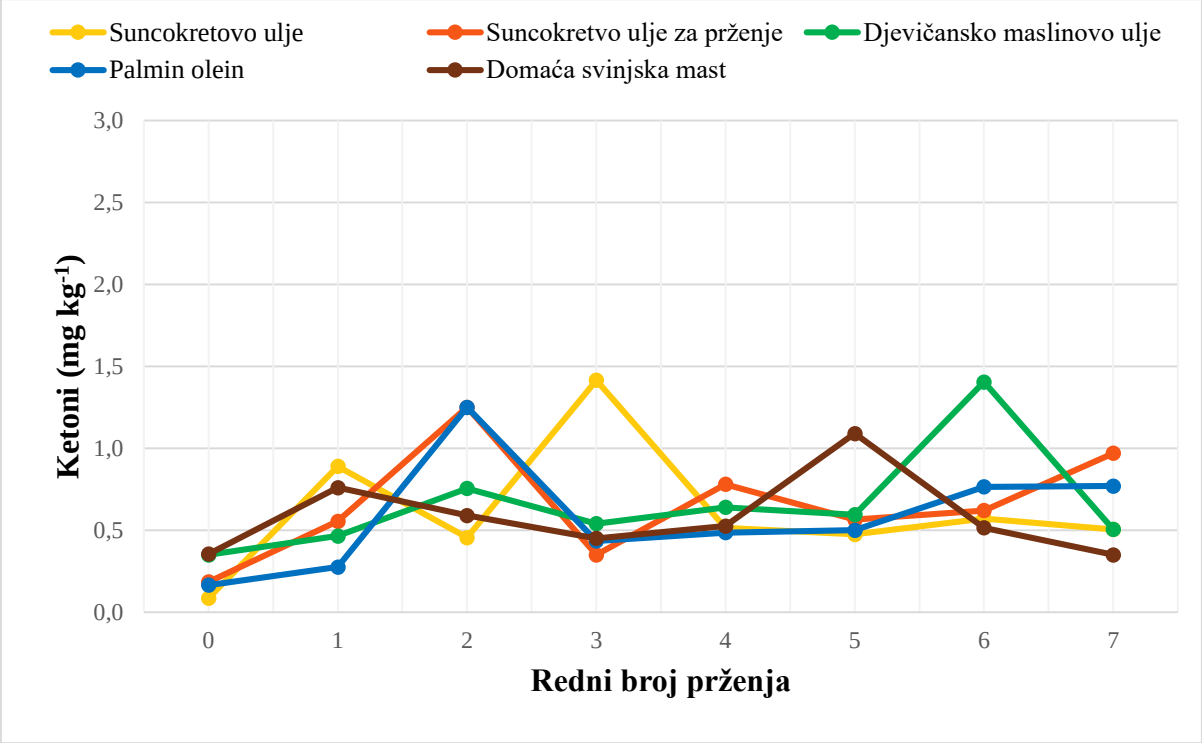
Na Slici 13 prikazana je koncentracija hlapljivih alkohola (1-penten-3-ol, 3-metilbutanol, 1-pentanol, 1-okten-3-ol) u uzorcima ulja i masti nakon prženja kao zbroj koncentracija svih određivanih spojeva.

Koncentracija alkohola se nepravilno mijenja uz blagi rast ili pad. Porast je minimalan u suncokretovom ulju, palminom oleinu i svinjskoj masti (0,72-1,44 mg kg $^{-1}$), dok je u maslinovom ulju uočen blagi pad (za 0,31 mg kg $^{-1}$). U suncokretovom ulju za prženje porast koncentracije je nešto veći u odnosu na druga ulja i masti (7,84 mg kg $^{-1}$). Alkoholi se povezuju sa oksidativnom degradacijom nezasićenih masnih kiselina, te mogu doprinjeti nastanku poželjne arome namirnice koja je pržena u ulju ili masti (Ramírez i sur., 2004).



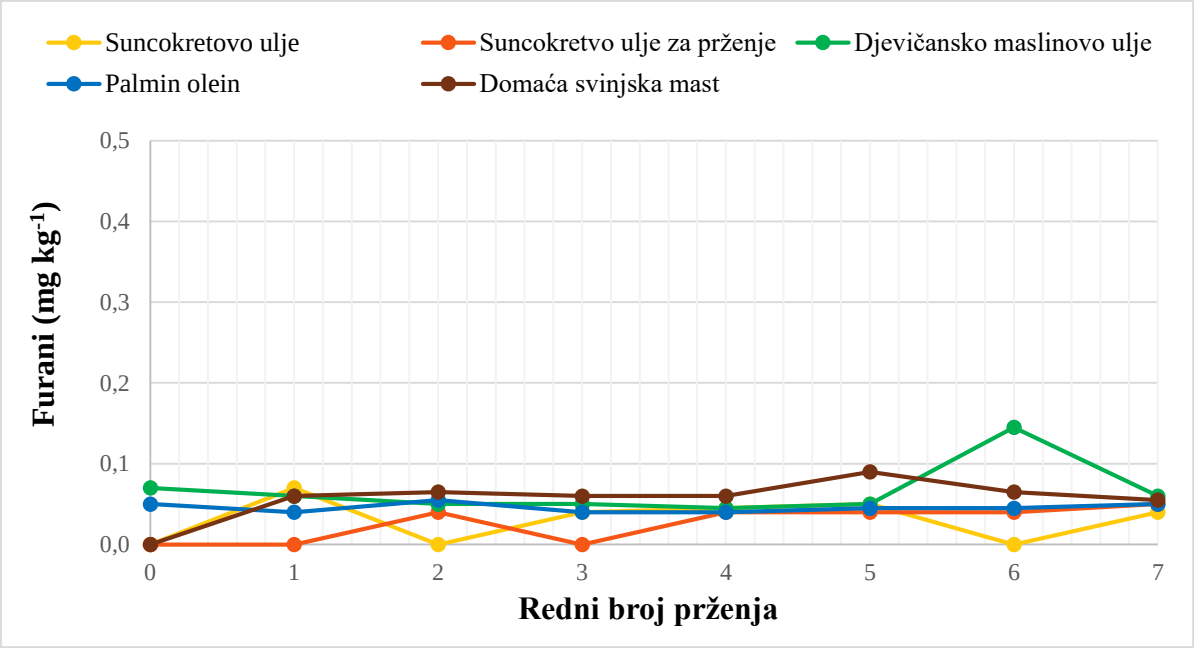
Slika 13. Koncentracija hlapljivih alkohola u uzorcima ulja i masti

Na Slici 14 prikazan je udio hlapljivih ketona (2-butanon, 2-heptanon, 2-nonanon) u uzorcima ulja i masti nakon prženja kao zbroj njihovih koncentracija. Ketoni su kao i aldehidi odgovorni za neugodne mirise, ali su prisutni u mnogo nižim koncentracijama (0,09-1,42 mg kg $^{-1}$). Porast koncentracije je nepravilan kao i kod alkohola te vrlo mali (0,16-0,79 mg kg $^{-1}$) u uzorcima ulja, dok je u svinjskoj masti utvrđen pad od 0,01 mg kg $^{-1}$.



Slika 14. Koncentracija hlapljivih ketona u uzorcima ulja i masti

Rogge i suradnici (1991) su utvrdili da su i furani hlapljivi spojevi koji nastaju prilikom izlaganja ulja povišenim temperaturama, te da se mogu detektirati u parama iznad pržene namirnice. Na Slici 15 prikazana je koncentracija 2-etilfurana u uzorcima ulja i masti nakon prženja. S obzirom da su njegove koncentracije u uzorcima ulja i masti vrlo niske, teško se mogu usporediti sa prethodno određivanim spojevima. No, prisutnost 2-alkilfurana u ulju i namirnicama koje se prže je od izuzetnog značaja zbog potencijalnog karcinogenog učinka (EFSA, 2011), te je potrebno pratiti njihov udio.



Slika 15. Koncentracija 2-etilfurana u uzorcima ulja i masti

Od četiri analizirane grupe spojeva, aldehidi su najzastupljeniji – i to spojevi nonanal i heksanal, a slijede ih alkoholi – 1-okten-3-ol i pentanol. Određivani ketoni i furani prisutni su u vrlo niskim koncentracijama. Većina hlapljivih spojeva tijekom prženja ispari zajedno s vodenom parom, podliježe daljnjim reakcijama ili se apsorbira u namirnicu koja se prži. Daljnje reakcije kojima podliježu hlapljivi spojevi su oksidacija, dimerizacija i polimerizacija (Choe i Min, 2007). Moguće promjene u sastavu ulja i značajan utjecaj hlapljivih spojeva na okus ulja i namirnice koja se pržila, razlozi su zašto se moraju pratiti promjene hlapljivih spojeva tijekom prženja i uvrstiti u procjenu kvalitete ulja.

4.5. UTJECAJ PROCESA PRŽENJA NA SASTAV MASNIH KISELINA ULJA I MASTI

Različite vrste ulja i masti međusobno se razlikuju po sastavu masnih kiselina koje uglavnom dijelimo na zasićene, polinezasićene i mononezasićene masne kiseline. Ulja bogatija nezasićenim masnim kiselinama sklonija su oksidaciji i razgradnji, stoga je važno poznavati sastav masnih kiselina pomoću kojeg se lako identificiraju karakteristike ulja (Kostik i sur., 2013). U ovom radu određivan je sastav masnih kiselina u uzorcima ulja i masti nakon svakog prženja s ciljem utvrđivanja promjena u udjelu i sastavu masnih kiselina tijekom prženja. U

Tablici 1 prikazan je sastav masnih kiselina u uzorcima ulja i masti nakon svakog prženja. Prikazane su samo masne kiseline prisutne u značajnijem udjelu.

Tablica 1. Sastav i udio masnih kiselina u uljima i mastima

Ulja	Broj prženja	Udio masnih kiselina u uljima (%)			
		Palmitinska C16:0	Stearinska C18:0	Oleinska C18:1c	Linolna C18:2c
Suncokretovo ulje	0	6,2	3,0	30,7	57,9
	1	6,8	3,1	30,6	56,7
	2	7,5	3,1	30,8	56,3
	3	7,6	3,1	31,0	56,0
	4	7,3	3,1	31,3	56,0
	5	7,6	3,1	31,7	55,1
	6	8,4	3,2	31,7	54,1
	7	8,5	3,2	31,7	53,7
Suncokretovo ulje za prženje	0	6,1	3,1	29,9	58,3
	1	6,7	3,2	29,9	57,2
	2	7,1	3,1	29,9	57,0
	3	7,5	3,2	30,1	56,5
	4	7,3	3,2	30,3	56,5
	5	7,5	3,2	30,6	56,0
	6	8,4	3,2	30,7	54,8
	7	8,5	3,2	30,6	53,0
Djevičansko maslinovo ulje	0	13,1	2,7	71,4	9,4
	1	13,8	2,7	70,6	9,4
	2	14,2	2,7	69,8	9,2
	3	14,3	2,7	70,2	9,3
	4	14,4	2,7	70,2	9,3
	5	14,6	2,7	69,7	9,2
	6	15,2	2,8	69,0	9,2
	7	16,7	3,1	65,2	10,1
Palmin olein	0	38,9	4,0	41,7	10,3
	1	36,9	3,9	44,0	11,2
	2	36,4	3,9	42,3	10,7
	3	38,3	4,1	43,7	10,9
	4	38,9	4,2	43,4	10,7
	5	38,8	4,1	43,7	10,6
	6	39,9	3,8	40,8	10,3
	7	38,6	4,2	43,4	10,9
Domaća svinjska mast	0	23,4	12,5	40,3	15,1
	1	24,2	13,3	40,3	14,0
	2	24,7	12,6	39,9	13,9
	3	25,1	12,3	39,6	13,9
	4	24,9	12,6	40,1	14,2
	5	24,9	12,2	39,9	14,1
	6	24,6	11,9	39,6	14,2
	7	24,7	12,3	40,3	14,5

Pod utjecajem povišene temperature nastaju *trans*-masne kiseline. To su ne zasićene masne kiseline s najmanje jednom dvostrukom vezom u *trans* položaju. U prirodi su gotovo u pravilu prisutne masne kiseline s dvostrukom vezom u *cis* konfiguraciji, no *trans* konfiguracija je stabilnija. Visoki udio *trans*-masnih kiselina u hrani smatra se rizikom za ljudsko zdravlje jer potiče nastanak krvožilnih bolesti (Brühl, 2014). U analiziranim uzorcima ulja i masti nije bila utvrđena prisutnost *trans*-masnih kiselina što se poklapa s literaturnim podacima koji kažu da se udio *trans*-masnih kiselina se ne povećava znatno kod prženja pri 170-180°C. Njihov nastanak ovisi o namirnici koja se prži, zatim o materijalu posude u kojoj se prži i dodatku antioksidansa, a povećani udio javlja se nakon dugotrajnog prženja pri temperaturama od 200°C (Brühl, 2014).

Najzastupljenije masne kiseline u svim ispitivanim uljima su zasićena palmitinska (6,1 – 38,9%) i stearinska (2,7 – 12,5%), mononezasićena oleinska (29,9 – 71,4%) te polinezasićena linolna (9,4 – 57,9%) masna kiselina. Palmitinska masna kiselina je najzastupljenija u palminom oleinu, a zatim padajućim redoslijedom u svinjskoj masti, maslinovom ulju, te suncokretovom i suncokretovom ulju za prženje. Stearinska masna kiselina je najzastupljenija u svinjskoj masti dok je u drugim uljima prisutna u udjelu 2,7 – 4,0%. Mononezasićene oleinske kiseline najviše ima u maslinovom ulju, zatim u palminom oleinu i svinjskoj masti, te u suncokretovom i suncokretovom ulju za prženje. Polinezasićena linolna masna kiselina najzastupljenija je u suncokretovom i suncokretovom ulju za prženje, zatim u svinjskoj masti, palminom oleinu i maslinovom ulju.

U suncokretovom ulju i suncokretovom ulju za prženje uočen je vrlo blagi porast udjela zasićene stearinske (C18:0), malo veći porast zasićene palmitinske (C16:0) i mononezasićene oleinske masne kiseline (MUFA C18:1), te pad polinezasićene linolne masne kiseline (PUFA C18:2). U maslinovom ulju je također došlo do porasta stearinske, ali pada udjela oleinske i porasta linolne masne kiseline. U palminom oleinu i svinjskoj masti se udio masnih kiselina nije značajnije promijenio.

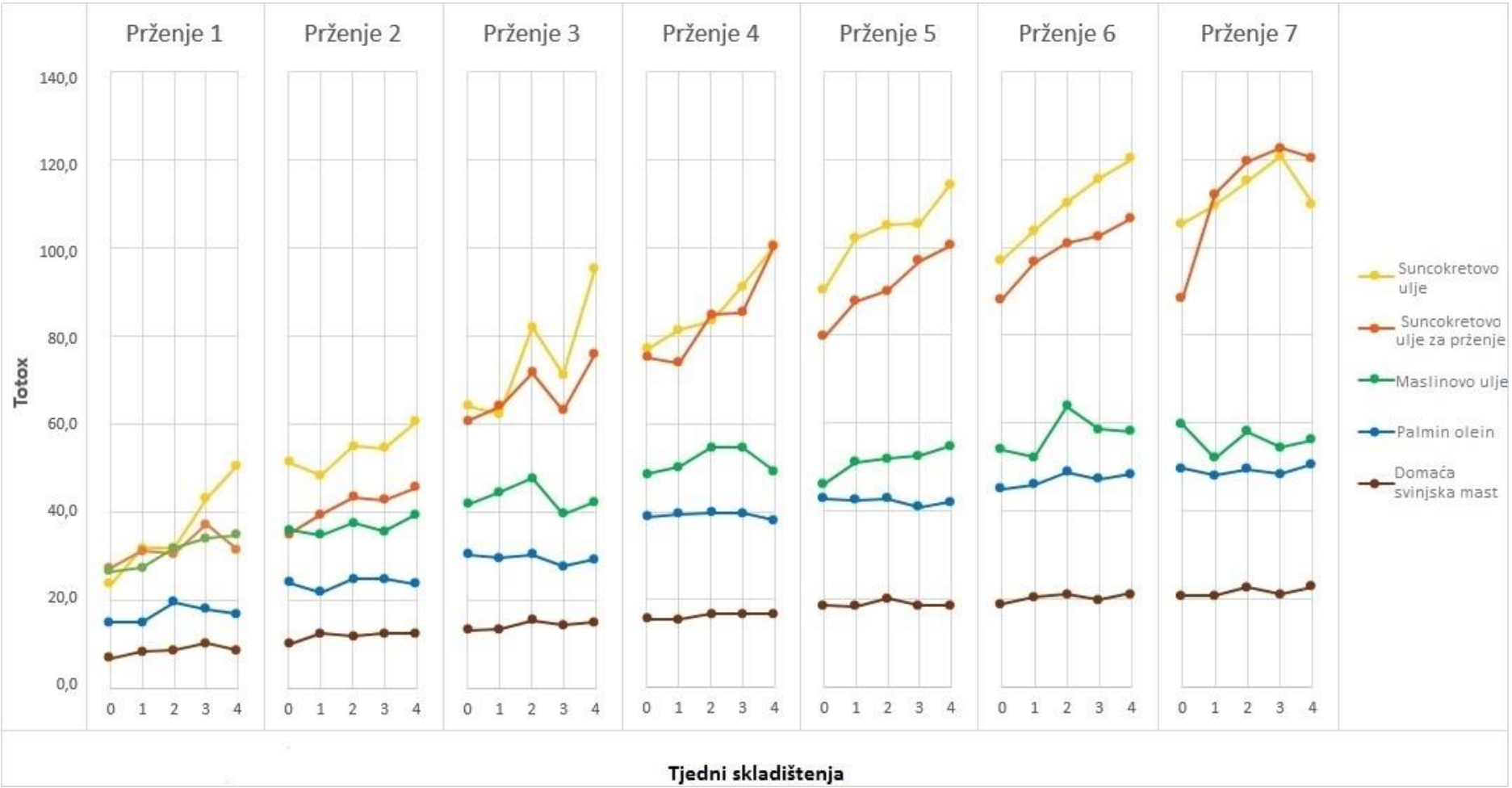
Općenito, dubokim prženjem dolazi do smanjivanja udjela nezasićenih masnih kiselina u ulju i mastima za prženje zbog oksidacijske razgradnje pri kojoj nezasićene masne kiseline prelaze u primarne i sekundarne produkte oksidacije. Tynek i suradnici (2001) te Cuesta i suradnici (1991) su utvrdili da uslijed povišene temperature dolazi do smanjenja udjela linolne masne kiseline. Također, Alireza i suradnici (2010) je u svom radu utvrdio da je reakcija linolenske masne kiseline s kisikom brža od reakcije kisika i linolne masne kiseline te oleinske prema čemu je očekivano da će smanjenje koncentracije oleinske kiseline masne biti najmanja, a linolenske najveća. Smanjenjem udjela linolne masne kiseline dolazi do prividnog povećanja

drugih masnih kiselina jer su rezultati prikazani kao relativan udio - postotak od ukupnih masnih kiselina.

Promatrajući promjene u udjelu pojedinih masnih kiselina u analiziranim uljima i mastima, najveću stabilnost pokazala je svinjska mast i palmin olein.

4.6. OKSIDACIJSKE PROMJENE U ULJIMA I MASTIMA TIJEKOM ČUVANJA IZMEĐU PRŽENJA

Promjene na uljima i mastima događaju se i tijekom skladištenja. Pomoću totox broja prikazan je intenzitet oksidacijskog kvarenja tijekom skladištenja ulja i masti nakon prženja. Uzroci ulja skladišteni su nakon svakog prženja i čuvani sljedeća četiri tjedna. Svaki tjedan određivan je peroksidni broj i anisidinski broj te su rezultati prikazani kao totox broj na Slici 16. Iz vrijednosti je vidljivo kako skladištenjem dolazi do porasta totox broja u uljima i mastima. To je dokaz da oksidacijski procesi ne prestaju završetkom prženja, nego se pokrenute lančane reakcije autooksidacije nastavljaju i dalje. Vrijednost totox broja za svinjsku mast je najniža. Nakon 1. prženja i skladištenja od 4 tjedana, totox je porastao do vrijednosti koja odgovara onoj nakon 2. prženja. Isti trend rasta nastavlja se sve do 7. prženja. Iz toga se može izvesti zaključak da 4 tjedna skladištenja utječu na oksidacijsku degradaciju ulja jednako kao i jedno prženje. Nakon svinjske masti slijedi palmin olein. Vrijednosti za totox broj niže su nakon 1. prženja i 4 tjedna skladištenja nego nakon 2. prženja. Takav trend rasta se proteže sve do 5. prženja. Nakon 5. prženja i skladištenja od 4 tjedana, vrijednost totox broja je jednaka onoj nakon 6. prženja, što se nastavlja i na rezultate 7. prženja. Vrijednosti za totox broj maslinovog ulja više su od vrijednosti za svinjsku mast i palmin olein, no trend rasta je jednak kao i kod svinjske masti. Dakle, nakon 4 tjedna skladištenja vrijednost totox broja odgovara vrijednosti totox broja jednog dodatnog prženja. Kod suncokreta za prženje nakon 1. prženja i 4 tjedna skladištenja, totox broj je nešto viši od onog nakon 2. prženja. Nakon 4 tjedna skladištenja ulja, koje se 2 puta pržilo, totox broj je znatno niži nego nakon 3. prženja. To pokazuje da je na ukupnu oksidacijsku degradaciju u ovoj fazi više djelovalo dodatno prženje nego 4 tjedna skladištenja. Skladištenjem nakon 3. prženja vrijednost totox broja se ponovo izjednačila sa vrijednošću totox broja nakon 4. prženja. Skladištenjem nakon 4. prženja je porast totox broja, ekvivalentan jednom dodatnom prženju, dosegnut već tijekom 2 tjedna skladištenja, a skladištenjem nakon 6. prženja, tijekom 1 tjedna skladištenja.



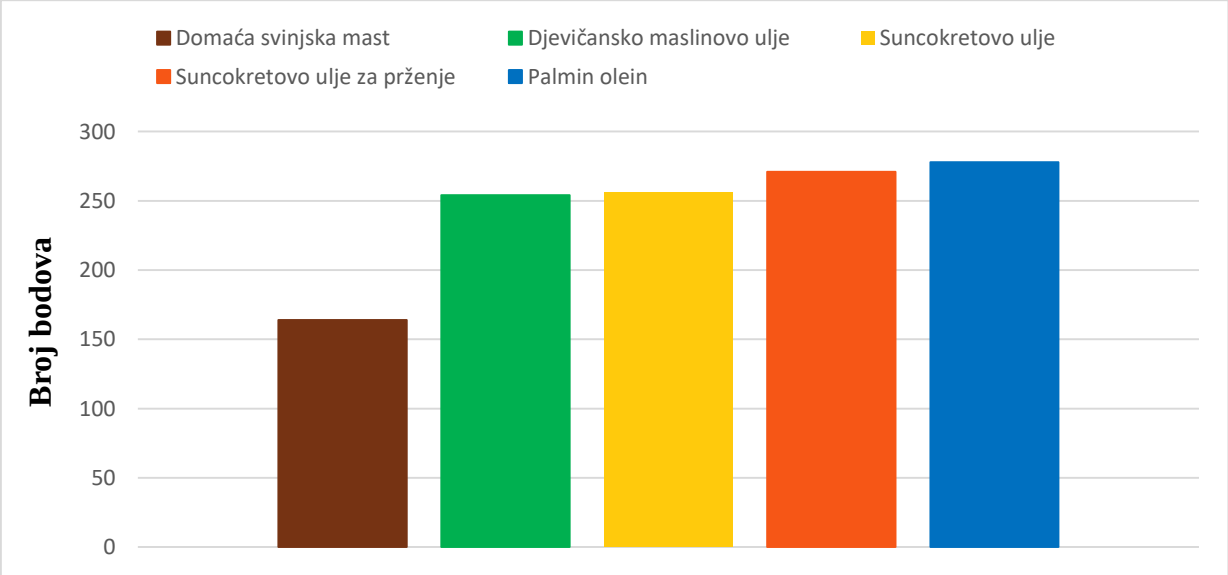
Slika 16. Totox broj u uzorcima ulja i masti nakon prženja tijekom 4 tjedna skladištenja

Kod suncokretovog ulja za prva dva prženja vrijedi trend rasta opisan kod svinjske masti i maslinovog ulja, dakle skladištenje od 4 tjedna odgovara jednom dodatnom prženju. No skladištenjem suncokretovog ulja na kojem se pržilo 3 puta porast totox broja koji je ekvivalent jednom dodatnom prženju postiže se već nakon 3,5 tjedna, nakon 4. prženja nakon 3 tjedna, a nakon 5. prženja već nakon tjedan dana skladištenja.

Ovi rezultati svakako trebaju biti uzeti u obzir kod procjene trajnosti ulja i masti za prženje koja se između pripreme hrane skladište duže vrijeme. Ulja koja se duže skladište trebala bi se u konačnici koristiti manji broj puta, a ona na kojima je prženo više puta trebala bi se skladištiti što kraće vrijeme.

4.7. UTJECAJ IZBORA ULJA NA PRIHVATLJIVOST PRŽENIH KRUMPIRIĆA KOD POTROŠAČA

Na Slici 17 prikazani su rezultati senzorske analize krumpirića prženih u različitim vrstama ulja i masti, izraženi kao suma bodova dodijeljenih tijekom tri senzorske procjene. Cilj ove senzorske analize bio je utvrditi postoji li razlika u preferenciji pojedinih uzoraka krumpirića kod potrošača.



Slika 17. Rezultati ranking analize krumpirića prženih na različitim vrstama ulja i masti

Analiza dobivenih rezultata pokazala je kako su najlošije bili ocijenjeni krumpirići prženi na svinjskoj masti, a najbolje oni prženi na palminom oleinu i suncokretovom ulju za prženje te krumpirići prženi na maslinovom i suncokretovom ulju. Sveukupno se iz dobivenih rezultata može zaključiti kako su krumpirići prženi na svim uljima prihvatljivi, dok krumpirići prženi na svinjskoj masti ne zadovoljavaju preferencije većeg broja ispitanika. S obzirom da se 18% ispitanika, koji su sudjelovali u upitniku, izjasnilo da najčešće prže na svinjskoj masti u svojem kućanstvu, može se zaključiti da su preferencije potrošača široke, tj. da na tržištu ima prostora za sve vrste ulja i masti.

5. ZAKLJUČCI

1. Čak 40% ispitanika koji su sudjelovali u upitniku u sklopu ovog rada konzumiraju prženu hranu kod kuće više puta tjedno, a još 38% barem jednom u dva tjedna, što govori da je pržena hrana visoko zastupljena u prehrani ispitanika.
2. Najčešće korišteno ulje za prženje je suncokretovo ulje, koje je ujedno i najzastupljenije u svim obrocima pripremljenima kod kuće. Ostala ulja koja ispitanici koriste za prženje su svinjska mast i djevičansko maslinovo ulje.
3. Udio slobodnih masnih kiselina je u svim korištenim uljima i mastima unutar granica propisanih važećom legislativom i nije se značajno promijenio ni nakon 7. prženja.
4. Vrijednosti za peroksidni i anisidinski broj pokazale su da prženje dovodi do značajnih oksidacijskih promjena na uljima i mastima. Svinjska mast pokazala se kao najstabilnija, dok su se suncokretovo ulje i suncokretovo ulje za prženje pokazali kao najnestabilniji.
5. Sva ulja i masti su i nakon 7. prženja imala niže vrijednosti za ukupne polarne spojeve od preporučenih 24%.
6. Najmanje promjene u udjelu pojedinih masnih kiselina utvrđene su kod svinjske masti i palminog oleina, no u svim analiziranim uzorcima ulja i masti nije utvrđena prisutnost štetnih *trans*-masnih kiselina.
7. Skladištenjem između prženja dolazi do povećanja oksidacijskih promjena u uljima i mastima. Svinjska mast je pokazala najveću stabilnost, dok su suncokretovo ulje i suncokretovo ulje za prženje bili najmanje stabilni.
8. Senzorskom procjenom utvrđeno je da je pomfrit pržen na svim uljima prihvatljiv, dok onaj pržen na svinjskoj masti ne zadovoljava preferencije svih ispitanika.
9. Oksidacijska stabilnost korištenih ulja i masti pada u nizu svinjska mast > palmin olein > ekstra djevičansko maslinovo ulje > suncokretovo ulje za prženje > suncokretovo ulje. Iako je pokazala najveću stabilnost, svinjska mast senzorski nije bila prihvatljiva potrošačima, stoga se za prženje krumpirića preporučuje korištenje palminog oleina. Suncokretovo ulje je pokazalo najlošiju oksidacijsku stabilnost i ne preporuča za višekratno prženje.

6. LITERATURA

Alireza, S., Tan, C. P., Hamed, M., Che Man, Y. B. (2010) Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. *Int. Food Res. J.* **17**, 295-302.

Anonymous (2013) Svinjska mast, <http://nutriforma.com.hr/svinjska-mast/>. Pristupljeno 17. siječnja 2017.

Anonymous (2017) Composition of palm oil, Oil Palm Knowledge Base, <https://oilpalmblog.wordpress.com/2014/01/25/1-composition-of-palm-oil/>. Pristupljeno 13. siječnja 2017.

Artz, W.E., Osidacz, P.C., Coscione, A.R. (2005a) Acceleration of the thermooxidation of oil by heme iron. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82**, 579-84.

Artz, W.E., Osidacz, P.C., Coscione, A.R. (2005b) Iron accumulation in oil during the deep-fat frying of meat. *J. Am Oil. Chem. Soc.* **82**, 249-54.

Bastida, S., Sanchez-Muniz, F.J. (2001) Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and a mix of both oils during forty discontinuous domestic fryings of different foods. *Food Sci. Technol.* **7**, 15-21.

Belitz, H., Grosch, W., Schieberle, P. (2009) Food chemistry book, 4. izd., Springer, Berlin, str. 220-221.

Boskou, D. (2002) Olive oil. U: Vegetable Oils in Food Technology, (Gunstone, F.D., ured.), Blackwell Publishing, New York, str. 244-278.

Boskou, D. (2006) Olive oil: Chemistry and technology, 2. izd., AOCS Press, Illinois.

Boskou, G., Salta, F.N., Chiou, A., Troullidou, E., Andrikopoulos, N.K. (2006) Content of trans, trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **108**, 109-15.

Brühl, L. (2014) Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.* **116**, 707-715.

Choe, E., Min, D.B. (2006) Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **5**, 169-186.

Choe, E., Min, D.B. (2007) Chemistry of deep-fat frying oils. *J. Food Sci.* **72**, 77-86.

Chung, J., Lee, J., Choe, E. (2004) Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. *J. Food Sci.* **69**, 574-578.

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.

Dana, D., Blumenthal, M.M., Saguy, I.S. (2003) The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions. *Eur. Food Res. Technol.* **217**, 104-109.

Dimić, E., Turkulov, J. (2000) Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.

Diop, A., Sarr, S.O., Ndao, S., Cissé, M., Baldé, M., Ndiaye, B., Diop, Y.M. (2014) Effect of deep-fat frying on chemical properties of edible Vegetable oils used by senegalese households. *Afr. J. Food Agric. Nutr. Dev.* **14**, 9418-9438.

Doleschall, F., Kemeny, Z., Recseg, K., Kovari, K. (2001) Monitoring of Lipid Degradation Products by Solid-Phase Microextraction. *J. Microcolumn Sep.* **13,** 215-220.

DZS (2017) Gustoća naseljenosti po gradovima/općinama u odnosu na gustoću naseljenosti u županiji, <http://www.dzs.hr/Hrv/censuses/Census2001/Popis/Graphs/gusposto_zupbody.html >. Pristupljeno 12. siječnja 2017.

EFSA (2011) Consideration of 40 furan-substituted aliphatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids and related esters, sulfides, disulfides and ethers evaluated by JECFA at the 65th meeting (JECFA 2006b) and reevaluated at the 69th meeting (JECFA, 2009). EFSA – European Food Safety Authority, <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2315.pdf>. Pristupljeno 10. svibnja 2017.

EPOA (2017) What is palm oil?. EPOA – European palm Oil Alliance, <https://www.palmoilandfood.eu/en/what-is-palm-oil>. Pristupljeno 12. siječnja 2017.

Felton, J. (1995) Food mutagens: the cooking makes a difference. *Sci. Techno. Rev.* **3**, 18-25.

Fedeli, E. (1988) The behaviour of olive oil during cooking and frying. U: Frying of food: principles, changes, new approaches, (Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D., ured.), VCH Publishers, New York, str. 52-81.

Frega N., Mozzon, M., Lecker, G. (1999) Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 325-9.

Gunstone, F.D. (1996) Fatty Acid and Lipid Chemistry, Springer Science+Business Media, Dordrecht.

Gunstone, F.D. (2002) Production and trade of vegetable oils. U: Vegetable Oils in Food Technology, (Gunstone, F.D., ured.), Blackwell Publishing, New York, str. 1-6.

Gunstone, F.D. (2004) The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses, Blackwell Publishing, Oxford.

Gupta, M.K. (2002) Sunflower oil. U: Vegetable Oils in Food Technology, (Gunstone, F.D., ured.) Blackwell Publishing, New York, str. 128-157.

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

Hauff, S., Vetter, W. (2010) Creation and evaluation of a two-dimensional contour plot of fatty acid methyl esters after off-line coupling of reversed-phase HPLC and GC/EI-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2695-2707.

Hosseini, H., Ghorbani, M., Meshginfar, N., Mahoonak, AS. (2016) A Review on Frying: Procedure, Fat, Deterioration Progress and Health Hazards. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **93**, 445-466.

Houhoula, D.P., Oreopoulou, V., Tzia, C. (2003) The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying. *J. Sci. Food Agric.* **83**, 314-319.

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.

HRN EN ISO 8420:2004, Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine polarnih spojeva.

HGK (2017) Podaci o potrošnji ulja u Republici Hrvatskoj. Sektor za poljoprivredu, prehrambenu industriju i šumarstvo, Hrvatska gospodarska komora, Zagreb.

Juárez, M.D., Osawa, C.C., Acuña, M.E., Sammán, N. (2011) Lireny Aparecida Guaraldo GonçalvesDegradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. *Food Control*. **22**, 1920-1927.

Katragadda, H.R., Fullana, A., Sidhu, S., Carbonell-Barrachina, A.A., (2010) Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. *Food Chem.* **120**, 59-65.

Knezić, K., Pahor, Đ., Pavić, E., Poljak, V., Uremović, S., Vahčić, N., Vazdar, R., Vodopija Sušanj, D. (2010) Vodič dobre higijenske prakse i primjene HACCP načela za institucionalne kuhinje. *Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi*, Zagreb.

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.

Lin, S.W. (2002) Palm oil. U: Vegetable Oils in Food Technology, (Gunstone, F.D., ured.) Blackwell Publishing, New York, str. 59-98.

Meltzer, J.B., Frankel, E.N., Bessler, T.R., Perkins, E.G. (1981) Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **58**, 779-84.

Merwe, G.H., Plessis, L.M., Tay, J.R.N. (2003) Changes in chemical quality indices during long-term storage of palm-olein oil under heated storage and transport-type conditions. *J. Sci. Food Agric.* **84**, 52-58.

Moore, D.L., Tarnai, J. (2002). Evaluating nonresponse error in mail surveys. U: Survey Nonresponse, (Groves, R.M., Dillman, D.A., Eltinge, J.L., Little, R.J.A., ured.) John Wiley & Sons, New York, str. 197-211.

Nawar, W.W. (1969) Thermal degradation of lipids. A review. *J. Agric. Food Chem.* **17**, 18-21.

Oleotest (2016) Countries that control the quailty of frying oil, Respective parameters, limits and legislations used, <http://www.oleotest.com/documentation-en?id=96>. Pristupljeno 10. siječnja 2017.

Omar, M.N., Nor, N.N., Idris, N.A. (2007) Changes of headspace volatile constituents of palm olein and selected oils after frying French fries. *Pak. J. Biol. Sci.* **10**, 1044-1049.

Pedreschi, F., Moyano, P., Kaack, K., Granby, K. (2005) Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Res. Int.*. **38**, 1-9.

Pokorny, J. (1989) Flavor chemistry of deep fat frying in oil. U: Flavor chemistry of lipid foods, (Min, D.B., Smouse, T.H., ured.), American Oil ChemistsSociety, Champaign, str. 113-115.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (2012) *Narodne novine* **41**, Zagreb.

Prevot, A., Desbordes, S., Morin, O., Mordret, F. (1988). Volatiles and sensory effects from frying oils. U: Frying of food: principles, changes, new approaches, (Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D., ured.), Ellis Horwood, Chichester, str. 155-65.

Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D. (2001) Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Durieux, Zagreb.

Ramírez, M.R., Vez, E.M., Vorcuende, D., Cava, R.N. (2004) Effect of the Type of Frying Culinary Fat on Volatile Compounds Isolated in Fried Pork Loin Chops by Using SPME-GC-MS. *J. Agric. Food Chem*., **52**, 7637-7643.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Glen, C. (1991) Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sc. Technol*. **25**, 1112-1125.

Rojo, J.A., Perkins, E.G. (1987) Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **64**, 414-421.

Romero, A., Cuesta, C., Sanchez-Muniz, F.J. (1998) Effect of oil replenishment during deepfat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **75**, 161-167.

Sanchez-Muniz, F.J., Cuesta, C., Lopez-Varela, M.C., Garrido-Polonio, M.C., Arroyo, R. (1993) Evaluation of the thermal oxidation rate of sunflower oil using various frying methods. U: Proceedings of World Conference on Oilseed and Technology and Utilization, (Applewhite, T.H., ured.), American Oil Chemists Society, Champaign, str. 448-452.

Santos, C.S.P., Cruz, R., Cunha, S.C., Casal, S. (2013) Effect of cooking on olive oil quality attributes. *Food Res. Int.* **54**, 2016-2024.

Serjouie, A., Tan, C.P., Mirhosseini, H., Che Man, Y.B. (2010) Effect of vegetablebased oil blends on physicochemical properties of oils during deep-fat frying. *Am. J. Food Technol.* **5,** 310-323.

Schulte, E.M., Avena, N.M., Gearhardt, A.N. (2015) Which Foods May Be Addictive? The Roles of Processing, Fat Content, and Glycemic Load. *Plos One.* [online] **10**, e0117959. doi:10.1371/journal. pone.0117959

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

Sahin, S., Sumnu, S.G. (2009) Advances in Deep-Fat Frying of Foods, Taylor & Francis, New York, str. 34-36.

Shahidi, F. (2005) Lipid oxidation: Measurement methods. U: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6. izd. (Shahidi, F. ured.), John Wiley & Sons, United Kingdom, str. 357-386.

Statista (2017) Vegetable oils: global consumption by oil type 2012/13 to 2016/2017, <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>. Pristupljeno 10. siječnja 2017.

Stevenson, S.G., Vaisey-Genser, M., Eskin, N.A.M. (1984) Quality control in the use of deep frying oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **61**, 1102-1108.

Takeoka, G., Perrino, Jr. C., Buttery, R. (1996) Volatile Constituents of Used Frying Oils. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 654-660.

Tarmizi, Z.H.A., Ismail, R., Kuntom, A. (2016) Effect of frying on the palm oil quality attributes – a review. *J. Oil Palm Res.* **28**, 143-153.

Tompkins C., Perkins, E.G. (2000) Frying performance of low-linolenic acid soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, 223-229.

Tuck, K.L., Hayball, P.J. (2002) Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *J. Nutr. Biochem.* **13,** 636-644.

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.

Uredba Komisije (EEZ) br. 2568/91 o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim analitičkim metodama (1991) *Službeni list Europske unije* **248**, Strasbourg.

Waraho, T. (2011) Effects of Free Faty Acids, Mono- and Diacylglycerols on Oxidative Stability of Soybean Oil-In-Water Emulsions. *PhD Thesis.* University of Massachusetts.

Warner, K., Gupta, M. (2003) Frying quality and stability of low-and ultra-low-linolenic acid soybean oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**, 275-280.

Visioli, F., Poli, A., Galli, C. (2002) Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med. Re. Rev.* **22**, 65-75.

Yoon S.H., Jung, M.Y., Min, D.B. (1988) Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **65**, 1652-1656.

7. PRILOZI

Prilog 1. Ocjenjivački listić za rangiranje prženih krumpirića

Ocjenjivački listić

Poredajte uzorke pomfrita prema preferenciji od najboljeg prema najlošijem:
– upišite u kućice oznake uzoraka –

☺ - najbolji ☹ - najlošiji

☐ ☐ ☐ ☐ ☐

Prilog 2. Upitnik o upotrebi ulja i masti u kućanstvima na području Republike Hrvatske

Upitnik o upotrebi ulja i masti za prženje u kućanstvima

Ovaj upitnik se provodi u okviru izrade diplomskog rada na Prehrambeno - biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Spol *

- ženski
- muški

Dob *

- 18-30
- 31-50
- 51-70
- 71 i više

Regija *

- Istočna Hrvatska (Virovitičko-podravska, Osječko-baranjska, Vukovarsko-srijemska, Brodsko-posavska i Požeško-slav
- Sjeverozapadna Hrvatska (Krapinsko-zagorska, Koprivničko-križevačka, Međimurska i Varaždinska županija)
- Središnja Hrvatska (Grad Zagreb, Zagrebačka, Karlovačka, Sisačko-Moslavačka i Bjelovarsko-bilogorska županija)
- Sjeverni Jadran i Lika (Primorsko-goranska, Istarska i Ličko-senjska županija)
- Srednji i Južni Jadran (Zadarska, Šibensko-kninska, Splitsko-dalmatinska, i Dubrovačko-neretvanska županija)

Koliko često konzumirate hranu pripremljenu kod kuće? *

- Svaki dan
- Više puta tjedno
- Nekoliko puta mjesečno

Poredajte ulja prema učestalosti u vašim obrocima pripremljenima kod kuće : *

(1 - najčešće, 5 - najrjeđe)

Row 1.	Djevičansko maslinovo ulje	Column 1.	1
Row 2.	Palmino ulje	Column 2.	2
Row 3.	Suncokretovo ulje	Column 3.	3
Row 4.	Svinjska mast	Column 4.	4
Row 5.	Ostala ulja (repičino ulje, kokosovo ulje, ...)	Column 5.	5

Koliko često konzumirate prženu hranu kod kuće (pomfrit, meso, riba, uštipci, krafne ...)? *

- Više puta tjedno
- Jednom u 2 tjedna
- Jednom mjesečno
- Dva puta u 3 mjeseca
- Rjeđe od dva puta u 3 mjeseca

Na kojem ulju ili masti je najčešće pržena hrana koju konzumirate kod kuće? *

- Djevičansko maslinovo ulje
- Palmino ulje
- Suncokretovo ulje
- Svinjska mast
- Other...

Koliko puta se hrana koju konzumirate kod kuće prži na istom ulju? *

- Samo jednom
- 2-5 puta
- 5-10 puta
- više od 10 puta

Poredajte sljedeća ulja i masti od najboljeg prema najlošijem za prženje prema Vašem mišljenju: *

(1 - najbolje, 5 - najlošije)

Row 1.	Djevičansko maslinovo ulje	Column 1.	1
Row 2.	Palmino ulje	Column 2.	2
Row 3.	Suncokretovo ulje	Column 3.	3
Row 4.	Svinjska mast	Column 4.	4
Row 5.	Neko drugo ulje	Column 5.	5

O čemu najviše ovisi odabir ulja za prženje u Vašem kućanstvu?

- ○ O kvaliteti ulja
- ○ O navici
- ○ O cijeni