Laboratorijska analiza maslinova ulja

Dobra, Marin

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:073575

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

LABORATORIJSKA ANALIZA MASLINOVOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

MARIN DOBRA
Matični broj: 146

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MEDITERANSKE KULTURE

LABORATORIJSKA ANALIZA MASLINOVOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

MARIN DOBRA
Matični broj: 146

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MEDITERRANEAN CULTURES

LABORATORY ANALYSIS OF OLIVE OIL

DIPLOMA THESIS

MARIN DOBRA
Parent number: 146

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije: Mediteranske kulture

Znanstveno područje: Kemijsko inžinjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: Dr. sc. Miće Jakić, poslijedoktorand
Pomoć pri izradi: Katica Jurić, viši laborant

LABORATORIJSKA ANALIZA MASLINOVOG ULJA

Marin Dobra, 146

Sažetak: Maslinovo ulje se danas sve više koristi u svakodnevnoj prehrani, te predstavlja sinonim mediteranskog podneblja, a time i zdravog načina prehrane i stila života. U novije vrijeme sve je veća potražnja za maslinovim uljem što predstavlja veće zahtjeve i izazove za proizvođače. Maslinovo ulje bogato je nezasićenim masnim kiselinama, triacilglicerolima i negliceridima, a najcjenjenijim se smatra ekstra djevičansko maslinovo ulje. Cilj ovoga rada bio je provesti fizikalno-kemijsku analizu maslinovog ulja radi utvrđivanja njihove kategorije koje ovise o postupku proizvodnje, pakiranja, skladištenja te utjecaju abiotičkih faktora. U ovom istraživanju analize su provedene na pet uzorka maslinovog ulja s područja Splitsko dalmatinske županije.
U svim analiziranim uzorcima određivane su slobodne masne kiseline (SMK) izražene kao oleinska kiselina, peroksidni broj (PB), jodni broj, saponifikacijski broj i spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K – brojevi). Za pravilno provođenje senzorske (organoleptičke) analize, odnosno ocjenjivanja maslinovog ulja potrebno je sakupiti dovoljan broj stručnih ljudi – kušača, čija prosječna ocjena predstavlja relevantnu ocjenu ulja. Budući da to nije bilo moguće, senzorska analiza ispitivanih uzoraka ulja nije provedena.

Ključne riječi:maslinovo ulje, fizikalno-kemijska analiza, Splitsko-dalmatinska županija
Rad sadrži:52 stranice, 19 slika, 7 tablica, 38 literaturnih referenci
Jezik izvornika: Hrvatski
Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Jelica Zelić - predsjednik
2. Dr. sc. Danijela Skroza, poslijedoktorand - član
3. Dr. sc. Miće Jakić, poslijedoktorand - član-mentor

Datum obrane: 18. rujna 2017

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of chemistry and tehnology Split
Graduate study of Chemical technology- Mediterranean cultures

Scientific area: Chemical engineering
Scientific field: Mediterranean cultures
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. XXI.
Mentor: PhD. Miće Jakić, assistant
Technical assistance: Katica Jurić

LABORATORY ANALYSIS OF OLIVE OIL

Marin Dobra, 146

Abstract: Nowadays Olive oil is increasingly used in regular nutrition, as a synonym ofMediterranean climate, and also a healthy lifestyle and diet. More recently, there is an increasing demand for olive oil, which represents greater demands and challenges for producers. Olive oil is rich in unsaturated fatty acids, triacylglycerols and non-glycerides, and the most appreciated type is the extra virgin olive oil. The aim of this thesis was to carry out a physical-chemical analysis of olive oil to determine their category depending on the process of production, packaging, storage and influence of abiotic factors. In this study, the analyzes were conducted on five samples of olive oil from the area of the Split-Dalmatian County.In all analyzed samplesfree fatty acids (SMKs) expressed as oleic acid, peroxide number (PB), iodine number, saponification number and spectrophotometric assay in ultraviolet area (K - numbers) were determined. For the proper conduct of sensory (organoleptic) analysis or evaluation of olive oil, a sufficient number of expert people - a taster, whose average rating represents a relevant oil rating - is needed. Since this was not possible, the sensory analysis of the examined oil samples was not carried out.

Keywords:olive oil, physico-chemical analysis, Split-Dalmatia county
Thesiss contains:52 pages, 19 figures, 7 tables, 38 references
Original in: Croatian
Defence Committee:

1. PhD, Jelica Zelić, prof - chair person
2. PhD, Danijela Skroza, assistant - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant - supervisor

Defence date: 18. September2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library ofFaculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Miće Jakića, u vremenskom razdoblju od lipnja do srpnja 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Mići Jakićuna pomoći tijekom izrade rada.Također se zahvaljujem laborantici Katici Jurići na pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Na kraju se zahvaljujem obitelji, posebno sestri Marini na pomoći tijekom pisanja diplomskog rada i općenito potpori tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Prikupiti uzorke maslinovog ulja s područja Splitsko-dalmatinske županije.
2. Provesti fizikalno-kemijsku analizu uzoraka maslinovog ulja.
3. Izvršiti kategorizaciju analiziranih uzoraka maslinovog ulja neovisno o sorti i metodi prerade.

SAŽETAK

Maslinovo ulje se danas sve više koristi u svakodnevnoj prehrani, te predstavlja sinonim mediteranskog podneblja, a time i zdravog načina prehrane i stila života. U novije vrijeme sve je veća potražnja za maslinovim uljem što predstavlja veće zahtjeve i izazove za proizvođače. Maslinovo ulje bogato je nezasićenim masnim kiselinama, triacilglicerolima i negliceridima, a najcjenjenijim se smatra ekstra djevičansko maslinovo ulje.

Cilj ovoga rada bio je provesti fizikalno-kemijsku analizu maslinovog ulja radi utvrđivanja njihove kategorije koje ovise o postupku proizvodnje, pakiranja, skladištenja te utjecaju abiotičkih faktora. U ovom istraživanju analize su provedene na pet uzorka maslinovog ulja s područja Splitsko dalmatinske županije.

U svim analiziranim uzorcima određivane su slobodne masne kiseline (SMK) izražene kao oleinska kiselina, peroksidni broj (P), jodni broj, saponifikacijski broj i spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K – brojevi) .

Za pravilno provođenje senzorske (organoleptičke) analize, odnosno ocjenjivanja maslinovog ulja potrebno je sakupiti dovoljan broj stručnih ljudi – kušača, čija prosječna ocjena predstavlja relevantnu ocjenu ulja. Budući da to nije bilo moguće, senzorska analiza ispitivanih uzoraka ulja nije provedena.

Ključne riječi: maslinovo ulje, fizikalno-kemijska analiza, Splitsko-dalmatinska županija

SUMMARY

Nowadays olive oil is increasingly used in regular nutrition, as a synonym of Mediterranean climate, and also a healthy lifestyle and diet. More recently, there is an increasing demand for olive oil, which represents greater demands and challenges for producers. Olive oil is rich in unsaturated fatty acids, triacylglycerols and non-glycerides, and the most appreciated type is the extra virgin olive oil.

The aim of this thesis was to carry out a physical-chemical analysis of olive oil to determine their category depending on the process of production, packaging, storage and influence of abiotic factors. In this study, the analyzes were conducted on five samples of olive oil from the area of the Split-Dalmatian County.In all analyzed samples were determinated free fatty acids (SMKs) expressed as oleic acid, peroxide number (PB), iodine number, saponification number and spectrophotometric assay in ultraviolet area (K - numbers).

For the proper conduct of sensory (organoleptic) analysis or evaluation of olive oil, a sufficient number of expert people - a taster, whose average rating represents a relevant oil rating - is needed. Since this was not possible, the sensory analysis of the examined oil samples was not carried out.

Keywords: olive oil, physical-chemical analysis, Split-Dalmatia county

SADRŽAJ

UVOD **1**
1.OPĆI DIO **2**
1.1. Porijeklo i povijest masline **2**
1.2. Biološke karakteristike masline **4**
1.3. Građa i sastav ploda masline **5**
1.4. Sorte masline u Hrvatskoj **7**
1.4.1. Sorte maslina u unutrašnjosti Dalmacije 11
1.5. Prerada i čuvanje maslina **14**
1.5.1. Prerada maslina 14
1.5.2. Čuvanje maslinovog ulja 17
1.6. Maslinovo ulje **19**
1.6.1. Klasifikacija maslinovog ulja 20
1.7. Analize fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava maslinovog ulja **24**
1.7.1. Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja 24
1.7.2. Senzorska ocjena kvaliteta djevičanskih maslinovih ulja 27
2. EKSPERIMENTALNI DIO **33**
2.1. Materijali **33**
2.2. Metode **33**
2.2.1. Određivanje jodnog broja različitih uzoraka maslinova ulja 34
2.2.2. Određivanje peroksidnog broja različitih uzoraka ulja 35
2.2.3. Određivanje saponifikacijskog broja različitih uzoraka maslinova ulja 37
2.2.4. Određivanje kiselinskog broja (slobodnih masnih kiselina) u uzorcima ulja 39
2.2.5. Spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K - brojevi) 40
3.REZULTATI I RASPRAVA **43**
4.ZAKLJUČAK **49**
5. LITERATURA **50**

UVOD

Maslina (*Olea europaea* L.*)* je „mitsko“ stablo, simbol Mediterana i najznačajnija voćna vrsta našeg priobalja i otoka. Čovjek je od davnina spoznao maslinu i vrijednost njezina ulja, koje je u prošlosti predstavljalo najvažniju masnoću u prehrani ljudi na Mediteranu. Osim u prehrani, upotrebljavalo se i kao lijek kod različitih tegoba, za njegu tijela (kao prirodno ili u kozmetičkim pripravcima), te u druge svrhe. Za vrijeme faraona, maslinovo ulje se koristilo u balzamiranju mrtvih, a samo najkvalitetnije frakcije su se koristile u prehrani. Hrvatsko maslinarstvo ima dugu tradiciju što i potvrđuje činjenica da se maslina na našoj obali i otocima uzgaja već preko dvije tisuće godina. Glavni razlog brzog širenja i rasta proizvodnje maslinovog ulja je njegova prehrambena, preventivna i terapeutska vrijednost.[1]

Maslinovo ulje karakterizira ugodna i jedinstvena aroma koja potječe od različitih sastojaka (vitamina E, fenola, hidrokarbona, sterola, aromatičnih tvari itd.) koji su prisutni u vrlo malim količinama. Najveći dio ulja (više od 95%) čine masne kiseline tj. triacilgliceroli, od kojih je najzastupljenija mononezasićena oleinska kiselina (65-85%), zbog koje je maslinovo ulje poželjno za ljudsko zdravlje i ujedno stabilno prema oksidacijskom kvarenju. Ulje se nalazi unutar ploda masline u vakuolama. Kako se ulje nakuplja tako se vakuole povećavaju i ispunjavaju cijelu stanicu. Najcjenjenije je ekstra djevičansko maslinovo ulje koje se dobiva mehaničkim postupcima prerade kvalitetne sirovine pri čemu udio slobodnih masnih kiselina u tom ulju mora biti ≤0,8 %.[1-3]

1. OPĆI DIO

1.1. Porijeklo i povijest masline

Maslina je od pamtivijeka prisutna na Zemlji. Tako su još u mlađe kameno doba naši preci sakupljali i plodove divlje masline, o čemu svjedoče i arheološki nalazi njenih koštica u spiljama, stari više od 9000 godina. Međutim, prva stabla su kultivirana i posađena prije 5-6 tisuća godina na području Mezopotamije, Sirije i Palestine, odakle se maslina proširila Mediteranom. Tu je, kao jedna od najstarijih i najvažnijih biljnih kultura, snažno obilježila život ljudi i postala simbolom toga područja. U tom podneblju je maslina odigrala važnu ulogu u razvoju civilizacije, prehrani, medicini, ekonomiji, mitologiji, religiji i umjetnosti. Osim što je postala osnova ishrane, sa njom se trgovalo i plaćalo, liječilo i uljepšavalo. Maslina je imala velika simbolička značenja, pa je, između ostalog, postala simbolom mira, života, obilja, vječnosti, zdravlja, učenosti i mudrosti.[1]

Kako masline žive dovoljno dugo i razmnožavaju se vegetativno, velika je vjerojatnost da mnoge današnje tradicionalne sorte predstavljaju fenotipski izabrane (selekcionirane) jedinke, koje su udaljene jednu ili dvije generacije od genotipova ishodišnih divljih populacija. Naime, samo jedna generacija kod maslina može trajati nekoliko tisuća godina. Tijekom tako dugog razdoblja genetska struktura ishodišne biljke djelomično je bila očuvana putem vegetativnog razmnožavanja. Do daljnjih promjena genetske strukture došlo je radi mutacija. Utjecaj mutageneze na promjenu genetske strukture je vjerojatno bio velik, jer su se mutacije tijekom tog dugog razdoblja(više tisuća godina) stalno akumulirale.[2]

Maslina je jedna od prvih kultiviranih vrsta te je čak za vrijeme brončanog doba predstavljala ekonomsku vrijednost za mnoga mediteranska društva. Neki smatraju da je razlog tome, za razliku od drugih vrsta, vegetativno razmnožavanje. Međutim, prvi uzgajivači nisu vladali profinjenim tehnikama razmnožavanja kao što je cijepljenje.Maslina je značajno pridonijela razvoju svih kultura u Mediteranu. Ljudi su naučili kako koristiti svaki dio te biljke: lišće za ishranu životinja, konzervirane, a ponekad i sirove plodove za ljudsku hranu. [3]

U Hrvatskoj se maslina udomila duž cijelog priobalja, od Istre do juga Dalmacije, uključujući i otoke. Ne zna se točno kada je u našem primorju uvedena kultura pitome masline, niti od koga smo je prvi preuzeli, od starih Grka ili od Rimljana. Jasno je samo da

se kod nas masline uzgajaju vrlo dugo. Već nekoliko stoljeća prije Krista rimski pisci spominju i hvale dalmatinsko maslinovo ulje, a na iskopinama rimskog grada Solina nađen je kameni mlin za mljevenje maslina. Iz rukopisa koji potječu iz 11. stoljeća i kasnije, uočljivo je da su vlasnici dalmatinskih zemalja nametali zemljoradnicima dužnost da po "starinskom običaju" (antiquorum traditionem) posade određeni broj maslina. Ovi starinski običaji u 13. stoljeću postaju ozakonjeni u svim statutima primorskih gradova. Krajem 18. stoljeća u mletačkom dijelu Dalmacije zabilježeno je 700 mlinova, odnosno uljara.[4]

Godine 1878. cijela primorska Dalmacija proizvodila je 20 do 30 milijuna kg ulja. Na Braču se te godine proizvelo 8 milijuna kg, Kaštela su imala prinos od 1 milijun kg. Od tada je maslinarstvo počelo naglo nazadovati, najviše u srednjem dijelu Dalmacije i na otocima, a najmanje u okolici Dubrovnika. Francuzi, kojima je filoksera uništila vinograde, spustili su se 1878. godine u srednje primorje Dalmacije i počeli su kupovati svo vino u idućih 12 godina uz visoku cijenu. Dalmatinski primorci i otočani zavedeni tim visokim cijenama izbacili su veliki broj maslinovih stabala sa zemlje i počeli širiti nasade vinove loze. Ovom uništavanju nasada maslina pridonijela je i maslinova mušica koja se tada pojavila i uzrokovala još veće štete. Prema podatcima iz 1925. godine u Dalmaciji je bilo zasađeno oko 4 000 000 stabala masline, dok je 1937. godine broj maslina bio oko 3 000 000. Razlog tome je, kao i poslije Drugog svjetskog rata, masovno iseljavanje stanovništva iz sela u gradove što dovodi do toga da je maslinarstvo stagniralo.[4]

Kod nas su zabilježena i neka vrlo stara stabla maslina. Jedno od tih starih stabala raste u blizini Pule, opseg mu iznosi 6 m, staro je više od 1000 godina te u boljim godinama daje 50 do 60 kg ploda. Jedna od najstarijih maslina na Sredozemlju raste na Brijunima, stara je oko 1600 godina, krošnja je široka 22, a visoka 8 metara, stablo je visoko 6 m, a prosječno daje oko 30 kg ploda. U Kaštel Štafiliću raste maslina stara više od 1500 godina i to je jedini primjerak te sorte u široj regiji. Obujam debla je 6 m, promjer krošnje je 22 m, a visina 10 m (slika 1.).[4]



Slika 1. Maslina u Kaštel Štafiliću stara više od 1500 godina.[5]

1.2. Biološke karakteristike masline

Maslina je zimzelena vrsta koja kod nas doseže visinu 8 do 10 m, dok na položajima zaštićenim od vjetra može narasti i viša. Samonikla maslina raste grmoliko, 4 do 5 m visoko, grančice su joj bodljikave, lišće tvrdo, kožasto i manje nego kod kultivirane masline (slika 2.). Deblo masline kod nas ipak nije jako visoko te se krošnja počinje granati na visini od 1 m, rijetko od 2 m ili više od 2 m nad zemljom. Debljina debla doseže do 1 m u promjeru, a može biti i više ako deblo ne istrune zbog lošeg održavanja. Obično se u starim maslinicima može vidjeti da je glavno deblo uginulo, a da iz panja raste nekoliko mladih stabala koja često na 2 do 3 m promjera u panju imaju do 15 m široku krošnju.Panjevi su obično vrlo stari dok su stabla vjerojatno i više puta pomlađena. Drvo masline je prilično tvrdo, no također je krhko.[4]



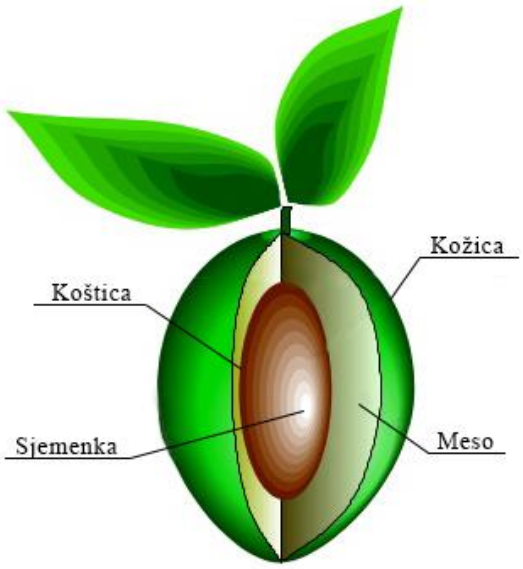
Slika2. Lišće i plod masline.[6]

Korijen masline razvija se dublje ili pliće, ovisno o sastavu tla, o udaljenosti stabala u maslinjaku te o tome je li stablo uzgojeno iz sjemena ili od izboja. Stablo uzgojeno iz sjemena prodire žilom provodnicom vrlo duboko u zemlju te se širi koliko je široka krošnja. Takvo stablo najbolje se razvija, odolijeva jakim vjetrovima i ne trpi posljedice suše. Sasvim je suprotno kod stabala uzgojenih od mladica kod kojih se korijen grana tek malo dublje od pedlja ispod površine zemlje. Stablo slabije napreduje i neotporno je na sušu i vjetrove. Listovi su mali, duguljasti, kožasti i vrlo slični lišću vrbe. Lišće je po granama pravilno razdijeljeno: uvijek su po dva lista nasuprot, a grana završava s jednim listom. U pazuišcima listova smješteni su pupovi, i to šiljasti ili okrugli. Šiljasti su pupovi drveni, a okrugli su cvjetni. Samo na jednogodišnjim (prošlogodišnjim) granama rastu cvjetovi i kasnije plodovi. Cvjetovi su grozdasti, žućkasto bijeli i ugodnog mirisa. Nakon cvatnje i oplodnje razvija se plod. Plod je prvo zelen, a pred zriobu mijenja boju u tamnoljubičastu ili gotovo crnu. Dok je plod zelen, meso je gorko. Dozrijevanjem se gubi gorčina i povećava se sadržaj ulja u plodu. Maslina uspijeva samo u umjereno toplim krajevima u kojima se temperatura rijetko spušta ispod 0 °C. Krajevi gdje se temperatura spušta na -7 °C nisu pogodni za uzgoj masline. Istina, maslina podnosi temperaturu i -10 °C, no ovakva temperatura ne smije biti dugotrajna. Potraju li niske temperature 2 do 3 dana, obično pozebu grančice, a potraju li dulje, pozebu grane i deblo. Zbog toga se masline uzgajaju uglavnom uz more, iako se mogu naći i na nadmorskim visinama od 500 i više metara (Kunovska visoravan na Pelješcu, Klenove zidine kod Jablanca i Baški dolac kod Karlobaga).[4]

Maslina je osjetljiva na nagle promjene vremena te na položaj. Otvoreni položaji, izloženi jakim vjetrovima, ne odgovaraju maslinama jer joj vjetar lomi grane i skida plodove. Zato se preporučuje masline saditi na zaklonjenim položajima, barem od sjevernih vjetrova (bure).[4]

1.3. Građa i sastav ploda masline

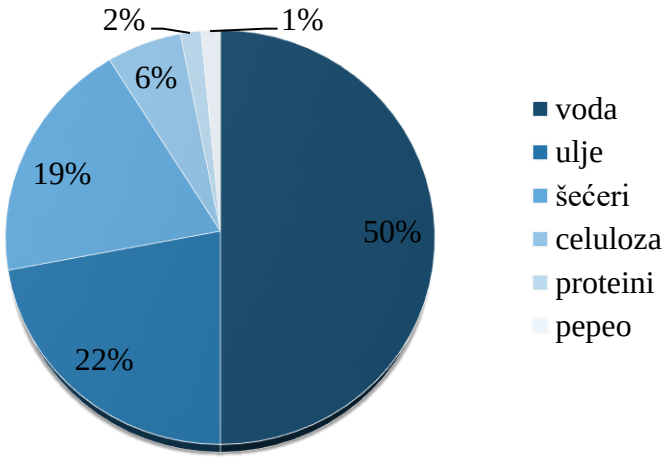
Plod masline je koštunica,duguljastog ili okruglastog oblika i sastoji se od dva glavna dijela, perikarpa i endokarpa. Perikarp (pulpa) se sastoji od epikarpa – kožice (sastavljena je od sloja malenih stanica bogatih kloroplastom) i mezokarpa – mesa ploda (slika 3.).[14]



Slika 3. Dijelovi ploda masline.[7]

Veličina ploda uvjetovana je genetskim i okolinskim čimbenicima. Mase zrelih plodova mogu se kretati od 2 do 12 g, iako ima i onih koji dosežu i 20 g. Tijekom stoljeća selekcionirane su mnoge sorte maslina, koje se razlikuju po veličini, boji, kemijskom sastavu i ponešto po vremenu dozrijevanja plodova. Tako sorte koje su najbolje za proizvodnju ulja imaju prosječnu težinu ploda u kojima udio ulja može iznositi 15-40% mase svježeg zrelog ploda. S druge strane, masline koje se koriste za konzerviranje (odnosno kao stolne) redovito imaju manji udio ulja – čak 8 ili manje postotaka.[8] Endokarp ili koštica drvenasta je ljuska u kojoj se nalazi jedna sjemenka. Perikarp predstavlja 66-85 % težine ploda, a ostatak je endokarp. Sama sjemenka ne prelazi težinu od 3 % cijelog ploda, a zajedno s drvenastim dijelom koštice čini 13-30% mase ploda. Na kožu otpada 1,5-3,5% mase ploda.[9,10]

Zreli plodovi maslina sastoje se od vode, ulja, raznih šećera, organskih kiselina, tanina, oleuropeina, anorganskih tvari i ostalih sastojaka. U pulpi ploda od organskih kiselina nalazimo limunsku, oksalnu, malonsku, fumarnu, vinsku, mliječnu i octenu kiselinu te trikarboksilne kiseline.[11] Perikarp sadrži 96–98 % ukupne količine ulja ploda masline, a ostatak (2-4 %) se nalazi u endokarpu.[9] Posve zreli plodovi masline mogu sadržavati i preko 30% ulja (računavši svježu masu).[10] Meso ploda sadrži oko 50% vode, između 20 i 25% ulja, 25% ugljikohidrata i nešto malo proteina.[10]Udio pojedinih sastojaka u plodu masline varira s obzirom na sortu, agroekološke prilike i stupanj dozrelosti. Prosječni sastav (mas. %) ploda masline prikazan je na slici 4.



Slika 4. Sastav ploda masline.

Na početku razvoja ploda njegova je boja zelena, a zrenjem postaje ljubičasta do plavkasta da bi naposlijetku postala posve crna kod prezrelih plodova. Zelenu boju, naravno, daju klorofili, dok je ljubičasta i plavkasta boja uzrokovana antocijaninima. Crna boja nastaje oksidacijom fenolnih sastojaka uključujući oleuropein.[12]

1.4. Sorte masline u Hrvatskoj

Sorte su botanički varijeteti iste genetske konstitucije, nastale odabiranjem - selekcijom od iste vrste sa različitim botaničkim osobinama. Međusobno se razlikuju po načinu rasta: obliku i bujnosti krošnje, obliku, boji i veličini lista, ploda i koštice; dobi cvatnje, broju cvjetova u grozdu, intenzitetu samooplodnje; dobi dozrijevanja; količini i kvaliteti ulja, otpornosti na zimu, sušu, štetočine, dr. osobine. Na području južne Dalmacije glavna domaća sorta u uzgoju je *Oblica*, zatim slijede *Lastovka, Bjelica, Drobnica, Murgulja, Sitnica* i više manje važnih sorti. Na području srednje Dalmacije glavne sorte u uzgoju su *Oblica, Levantinka, Drobnica, Lastovka* i *Sitnica*. U sjevernoj Dalmaciji glavne sorte su *Oblica, Karbunčela, Drobnica* i *Oštrica*, dok su u unutrašnjosti Dalmacije kao i ranije najzastupljenije sorte *Oblica* i *Istarska bjelica*.[13]

Oblica razvija srednje bujna stabla, okruglaste krošnje, s tamnozelenom bojom lišća.[14] Plod masline sorte *Oblica* je okruglast, srednje krupan (oko 5 g), debela kožica se u punoj zrelosti lako odvaja od čvrstog i tamno obojenog mesa (slika 5.). *Oblica* predstavlja našu najbrojniju i gospodarski najvrjedniju sortu masline. Sorta ima visoku toleranciju na sušu, dobro uspijeva na siromašnim i škrtim tlima te podnosi jače udare vjetra - što su sve

razlozi njenog uspješnog uzgoja u našem području. Veoma je adaptabilna sorta i može se uzgajati na različitim položajima, nagibima i nadmorskim visinama. Poseban potencijal sorte krije se u dobroj otpornosti na niske zimske temperature što omogućuje njen uzgoj u unutrašnjosti Dalmacije ili nekim hladnijim položajima obalnog dijela.



Slika 5.Plod masline sorte *Oblica*.[15]

Lastovka se uvrštava u skupinu maslina koje se koriste isključivo za dobivanje ulja.[14]Razvija srednje bujna stabla, krošnje poput kišobrana, sa sivozelenom bojom lišća. Obično ima račvasto deblo.Plod masline sorte *Lastovka* je duguljast (slika 6.). *Lastovka* se ubraja u srednje rane sorte. Dostatno je samooplodna i zbog toga donosi redovit i obilan prinos. Slabo je otporna na niske temperature pa joj odgovaraju zaklonjeni položaji i oni uz morsku obalu.[14]



Slika 6. Plod masline sorte *Lastovka*.[16]

Uzgoj *Lastovke* ograničen je na područje južne i srednje Dalmacije. Najveća populacija sorte je na otoku Korčuli, a posebno na području mjesta Vela Luka, gdje predstavlja čak 80% ukupne populacije masline. Područje rasprostranjenosti sorte ograničen je južno od Trogira, a najsjevernija točka uzgoja je područje mjesta Otrić kod Vrgorca, gdje ima jedna manja populacija *Lastovke*. *Lastovka* je od svih sorti najotpornija na sušu, ali je osjetljiva na niske zimske temperature i napad raka masline.[21]

Levantinka je uljna sorta. Razvija jako i razgranato stablo, kuglaste krošnje. Plod je srednje veličine, duguljast s malim vrškom (slika 7.). *Levantinka* je samooplodna, donosi redovit i obilan prinos.[17] Uzgoj *Levantinke* ograničen je na područje južne i srednje Dalmacije. Najveća populacija sorte je na području otoka Šolte. Slabo je otporna na sušu, a dobro je otporna na jake vjetrove. Sadržaj ulja u plodu *Levantinke* kreće se oko 20%, a ulje je dobre kvalitete.[17]



Slika 7. Plod masline sorte *Levantinka*.[18]

Istarska bjelica razvija veoma bujna stabla s uspravnim granama. Ima srednje krupne listove koji su uski i dugi te blago spiralno uvijeni po dužini tijekom cijele godine (slika 8.). Plod je zlatno zelene boje u doba pune zrelosti, a odatle i ime ove sorte. Sadržaj ulja u plodu kreće se oko 21%, a što zavisi o većem broju čimbenika i ulje veoma visoke kvalitete. *Istarska bjelica* je stara sorta, za koju kažu da je prenesena iz maslinika Boljunca kod Trsta, ali se udomaćila ne samo kod nas u Istri i na Kvarneru, već je i priznata kao autohtona sorta kod naših susjeda u Sloveniji. U zadnje vrijeme polako prodire prema Dalmaciji, a posebno se sadi u kontinentalnom dijelu Dalmatinske zagore.[24]



Slika 8. Plod masline sorte *Istarska bjelica*.[19]

Žutica se pretežno uzgaja u južnoj Dalmaciji i primorju. Stablo je visoko i rijetke krošnje. List je svjetlozelen. Plod je okrugao, težine oko 2,7 grama i sadrži do 22 % ulja. Po uporabi je uljarica. Rasprostranjena je od Korčule i Pelješca prema istoku, u Crnogorskom primorju je glavna sorta. Zahtjeva topliju klimu i dobro zemljište. Rađa redovno i dobro. Daje dosta ulja (20-22%) dobre kvalitete. Ima bujna stabla uspravnog i piramidalnog rasta.[20] ***Buharica*** se uzgaja samo na istočnom dijelu otoka Brača. U Dubrovačkom primorju sortu *Murgulja* nazivaju i *Buhurom*, ali nije dokazana istovjetnost *Buharice* s otoka Brača i *Buhure* iz Dubrovačkog primorja. Uzgoj *Buharice* ima veoma dugu tradiciju na istočnom dijelu otoka Brača, dok drugdje nije registriran.[14]

Crnica se uzgaja u području Konavala, gdje predstavlja vodeću sortu za proizvodnju ulja. Iako sorta ima dugu tradiciju uzgoja, nije zabilježen njen uzgoj izvan područja Konavala. Nizak sadržaj ulja (oko 15%) i ulje srednje kvalitete je jedan od razloga njenog sporog širenja u druga uzgojna područja.[21]

Drobnica se uzgaja na cijelom uzgojnom području masline u Hrvatskoj, a posebno na području Zadra, otoka Korčule i poluotoka Pelješca. Uzgoj ove sorte nije zabilježen na području Župe dubrovačke i Konavala. Značajna je njena dobra tolerantnost na sušu i snažne vjetrove, što je jedan od razloga velike rasprostranjenosti *Drobnice*.[20]

Krvavica se najviše uzgaja na području Skradina, Miljevaca i rubnim područjima Zadarske županije (Ravni kotari). Sortu murgulju nazivaju krvavica na području Dubrovačkog primorja. Sorta rađa obilno i redovito pa je usprkos nižem randmanu zanimljiva i kao dobar oprašivač oblici. Sorta je otpornija na niske zimske temperature, radi čega je veoma pogodna za širenje, naročito u unutrašnjost Dalmacije.[21]

Grozdača se uzgaja na području Dubrovačkog primorja i poluotoka Pelješca, a najviše u okolici mjesta Slanog. Procjenjuje se da je oko 200 godina u uzgoju na našim prostorima, iako joj porijeklo nije poznato.[21]

Kosmača se uzgaja na području Dubrovačkog primorja i to posebno u okolici mjesta Slano. S obzirom na formu rasta, kosmača se može koristiti za podizanje najintenzivnijih maslinika.[21]

Paštrica se uzgaja gotovo isključivo na sjevernoj strani poluotoka Pelješca. Najveće populacije ove sorte su u okolici naselja Brijest, Ston, Janjina, Trpanj, Oskorušno, Trpanjska Duba te nešto manje u okolici mjesta Žuljana i Trstenik na južnoj strani poluotoka. Uzgaja se odavna, a njen gospodarski značaj je u velikoj produkciji polena te se kroz povijest koristila kao dobar oprašivač za sortu oblicu.[20]

Piculja se uzgaja samo u južnoj Dalmaciji, a najbrojnije populacije nalaze se u Dubrovačkom primorju te na otoku Šipanu i Lastovu. Njena velika važnost je u tome što se smatra dobrim oprašivačem za druge uzgajane sorte. *Piculja* ima bujno stablo, sitan plod koji je čvrsto vezan za peteljku. Iz tog razloga plodovi se nisu brali nego su se držali na stablu jako dugo, čak do travnja sljedeće godine, kada bi ipak otpali te se sakupljali.[21]

Uljarica se uzgaja u južnoj Dalmaciji, najviše u Dubrovačkom primorju posebno u okolici mjesta Brsečine, gdje je glavna sorta u uzgoju. Plod čiji je sadržaj ulja oko 25% koristi se za preradu u vrlo kvalitetno ulje, po čemu se *Uljarica* ističe kao sorta s najkvalitetnijim uljem na području Dubrovnika te zaslužuje posebnu pažnju u novim maslinicima.[21]

Dužica se uzgaja na cijelom uzgojnom području masline u Dalmaciji, ali uglavnom kao pojedinačno stablo jer nema većih nasada ove sorte. Sorta je zasigurno uvezena u naše uzgojno područje iz Italije (prema nekim autorima tijekom Dubrovačke Republike iz talijanske regije Puglia), a potječe iz Španjolske gdje se naziva "Grossa di Spagna". *Dužica* je slabo otporna na niske temperature te se ne preporuča za uzgoj u hladnijim područjima. Stranooplodna je sorta, a dobri oprašivači su joj *Drobnica, Levantinka, Uljarica* i *Piculja*.

1.4.1. Sorte maslina u unutrašnjosti Dalmacije

Unutrašnjost Dalmacije obuhvaća prostor između planinskih masiva Velebita, Dinare i Kamešnice sa sjevera te brdsko planinskih lanaca Kozjak, Mosor i Biokovo na jugu. Sastoji se od nekoliko zasebnih cjelina koje se međusobno značajno razlikuju u pedološkom i klimatskom smislu. Te cjeline su: Ravni Kotari i Dalmatinska zagora koja

obuhvaća nekoliko manjih cjelina koje su se nekada nazivale i krajinama: Drniška ili Petropoljska, Imotska, Kninska, Sinjska ili Cetinska, Vrgorska i Zagora u užem smislu (bliže zaleđe Splita i Šibenika).[22]

U ravničarskom području Ravnih Kotara, a djelomično i Bukovice zahvaljujući poticajnim mjerama naročito grada Benkovca i Županije Zadarske, maslinarstvo doživljava procvat (Grad Benkovac svake godine subvencionira sadnju više tisuća maslina u svom području). Glavne sorta u uzgoju su *Oblica, Leccino, Pendolino* i *Frantoio*. Zbog dobrih pedoloških prilika, kao veoma perspektivna sorta za uzgoj u ovom prostoru, preporuča se *Ascolana Tenera* kao stolna sorta s dobrom otpornošću na niske zimske temperature.

U šibenskom zaleđu ili zagori te petropoljskom ili drniškom prostoru posebno se ističe Miljevački plato u kojem uzgoj masline datira od davnine, a naročito u kanjonu Krke sjeverno od Skradina. Glavne sorte u uzgoju su *Krvavica, Oblica, Jablanica, Slanica* i *Šljivarica* kao predstavnici autohtonog sortimenta. U novije vrijeme u uzgoj se uvode sorte *Leccino* i *Pendolino*. Prema procjeni, u području Miljevačkog platoa, područje Bratiškovaca, Ičevo, Rupe, Sonković danas se uzgaja više desetaka tisuća maslina.

Cetinska krajina je područje u porječju rijeke Cetine, a teritorijalno je u području gradova Vrlika, Sinj i Trilj te općina Hrvace, Otok i Dicmo. Maslina se u ovom prostoru uzgaja sporadično, najčešće kao pojedinačna stabla u vinogradima, a organiziranih nasada do sada nije bilo. U posljednjih nekoliko godina maslina se značajnije širi i u ovom prostoru. Od starih stabala pretpostavlja se da je *Oblica* glavna sorta u uzgoju dok se u novije vrijeme uzgaja i *Leccino*. Prema procjeni struke, u području Suhača, Garduna, Čaporica, Dicma i Krušvara, danas se uzgaja oko 4000 stabala masline.

Gornja Poljica su područje koje administrativnopripada gradu Omišu, a nalazi se sa sjeverne strane planine Mosor. Maslina se u ovom prostru kao i u ostalim dijelovima unutrašnjosti Dalmacije uzgajala sporadično s izuzetkom područja naselja Trnbuse i Blato na Cetini gdje je maslina redoviti pratilac vinove loze, radi čega je moguće u ovom prostoru pronaći i stabla masline starija od 200 godina. Prema procjeni, u području naselja Trnbuse danas se uzgaja preko 2 000 starih stabala masline (starijih od 50 godina) te oko 2000 mladih stabala (stabla mlađa od 15 godina). U starim nasadima glavna sorta u uzgoju je *Oblica*, a u mladim nasadima, uz *Oblicu*, značajno mjesto zauzimaju sorte *Levantinka, Leccino* i *Istarska bjelica*.[22] Veoma slično područje je i područje koje administrativno pripada općini Šestanovac, odnosno područje naselja Kreševo polje, Kreševo Brdo, Katuni, Šestanovac i Žeževica. U ovom prostoru tradicionalno se uzgaja maslina, a glavna sorta u uzgoju je *Oblica*. U području Šestanovca, 2006./2007. godine podignut je prvi veći nasad

masline (7 ha). Imotska krajina je područje koje administrativno pripada Gradu Imotskom. Kao i u Cetinskoj krajini, maslina se kroz povijest uzgajala sporadično uz vinovu lozu ili u okućnicama. Manja skupina starih stabala pronađena je u vrtači u blizini Crvenog jezera pored Imotskog i Zagvozda.[23] Glavna sorta u uzgoju je *Oblica*, a sve značajnije mjesto zauzimaju i druge sorte, a naročito *Istarska bjelica*. Ovdje je potrebno spomenuti i nekoliko komercijalnih nasada masline u ovom području. Jedan od vodećih je maslinik star dvadesetak godina u području Perića Brig pored Kamenmosta.[14] Ovaj maslinik je u punoj rodnosti. Pored spomenutog, u području Zagvozda podignut je veći broj manjih ili većih nasada. Nadalje, u području Turije (780 m.n.v.), 2005. godine posađen je maslinik u kojem ima oko 80 stabala masline. Posebno su zanimljiva stara stabla masline koja se nalaze u mjestu Župa i Veliki Godinj u podnožju prijevoja Turija, a koja predstavljaju raritete jer se nalaze na velikoj nadmorskoj visini i u zatvorenoj kotlini.[22]

Područje Vrgorca je teren od mjesta Župa na zapadu do doline rijeke Neretve na istoku. Maslina se sporadično uzgaja na cijelom prostoru, a posebno je zanimljiv teren u području naselja Kozica, Dragljane, Ravča, Kokorići do polja Jezero. U ranijim razdobljima nije bilo većih i organiziranih nasada masline izuzev u naseljima oko polja Jezero (Veliki prolog, Staševica i Otrić). Kao i u drugim cjelinama unutrašnjosti Dalmacije, u posljednje vrijeme maslina se sve više širi, a glavna sorta je *Oblica*, a ovdje je potrebno napomenuti mogućnost proizvodnje stolnih maslina zbog povoljnih pedoloških i hidroloških prilika terena.[22]

Masline se sve više ističu i u krajoliku Splitske zagore ili Zagore u užem smislu (općine Lećevica, zagorski dio općine Klis, Muć, Prgomet i Primorski Dolac). Kao primjer može se spomenuti kako je 2007. godine u okviru natjecanja „Birajmo najbolji vinograd i maslinik Splitsko-dalmatinske županije“ među nagrađenim bilo i maslinara iz Zagore, što je utjecalo na podizanje novih maslinika posebno na zapuštenim vinogradima, ali i drugim obradivim površinama.[22]

Osnovni ograničavajući čimbenik za širenje maslinarstva u unutrašnjosti Dalmacije su klimatske prilike. Klima ovog područja je submediteranska, koja je karakterizirana hladnijim zimama i toplijim ljetima nego što je u mediteranskom primorskom pojasu i na otocima. Od svih klimatskih čimbenika, niske zimske temperature u ovom području ograničavaju širenje i uzgoj maslina. Radi ove činjenice, bilo bi nužno, prije donošenja odluke o sadnji masline u unutrašnjosti Dalmacije, provesti analizu klimatskih čimbenika uzgoja.[22]

1.5. Prerada i čuvanje maslina

1.5.1. Prerada maslina

Ulje se najvećim dijelom nalazi slobodno u staničnim vakuolama ploda masline i lako se izlučuje mehaničkim i drugim fizikalnim postupcima. Preostali je dio ulja raspršen u koloidnom sustavu citoplazme, teško se izlučuje iu pravilu gubi se pomiješano s kominom i u vegetabilnoj vodi.[27]

Prerada maslina se sastoji od sljedećih postupaka: čišćenja i pranja plodova, mljevenja, miješanja tijesta, odvajanja čvrstog od tekućeg dijela, separacije uljnog mošta na ulje i vodu. Svrha ovih postupaka je dobivanje maslinova tijesta uz izlučivanje ulja (slika 9.).[25]



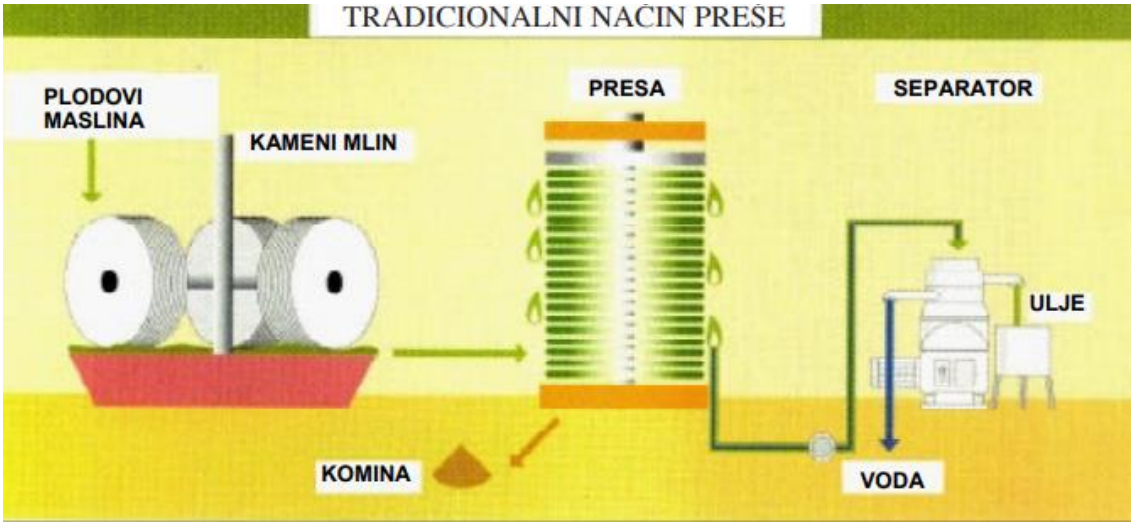
Slika 9. Tehnološki postupak proizvodnje maslinovog ulja.[26]

U procesu prerade maslina mogu se izazvati promjene kemijskog sastava ulja, a osobito sastojaka negliceridnog dijela, koji su zastupljeni u malim količinama, ali su vrlo značajni za kakvoću ulja i imaju veliku biološko-prehrambenu vrijednost. Mehanički postupci pri preradi maslina izazivaju niz unutrašnjih reakcija između vode-ulja i čvrstih sastojaka uzrokujući različite učinke kao što su nemogućnost izlučivanja potpune količine ulja iz vakuola, kemijske promjene sastojaka ili pojave razgradnje ulja.[27]

Najvažniji načini prerade plodova maslina u ulje koji se danas primjenjuju su:[25]

- Prešanje koje može biti:[25]
    - Jednostupno
    - Dvostupno.
- Centrifugiranje koje može biti:
    - Prve generacije (konvencionalno 3-fazno)
    - Druge generacije (integralno 2-fazno)
    - Treće generacije ("SLOT", specijalno 3-fazno).
- Perkoliranje koje može biti kombinirano s
    - Prešanjem i
    - Centrifugiranjem.
- Prerada otkoštičenih plodova centrifugiranjem.

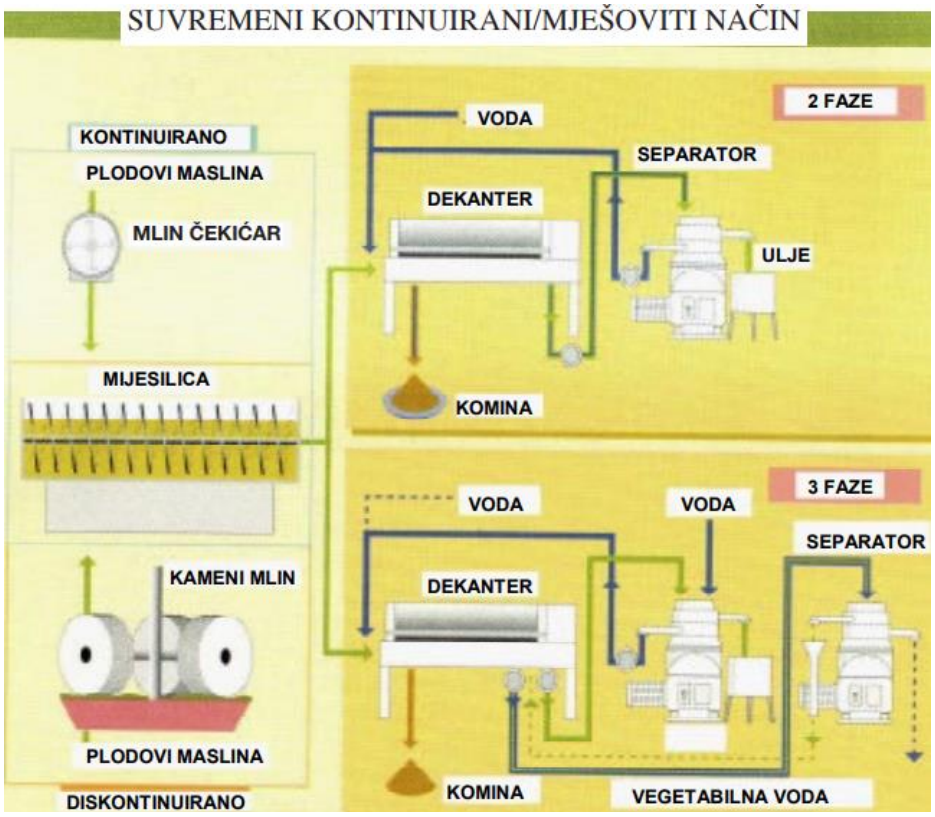
Procesom separacije čvrste i tekuće faze uz pomoć hidrauličkih preša dolazi do cijeđenja uljnog mošta iz tijesta masline. Izvodi se tradicionalnim načinom uz pomoć preša na način da se maslinovo tijesto stavlja između filtrirajućih i metalnih dijafragmi te uz pomoć hidrauličnih preša visokog tlaka (450 atmosfera) kg/cm² izlučuje ulje. Postupak traje od 1-1,5 sati. Komina sadrži najmanje vlage, a otpadna voda najmanje ulja. Prešanje daje visoku iskorištenost ulja od 85 do 90% (slika 10.).[25]



Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje maslinova ulja tradicionalnim nacinom preše.[25]

Relativno noviji postupak ekstrakcije ulja je razdvajanje tekućeg od čvrstog dijela tijesta uz pomoć centrifugalne sile, zahvaljujući razlikama specifične težine između komine, biljne vode i ulja (slika 11.). Sastojak koji je najteži ostaje na vanjskom dijelu, a lakše se frakcije

zadržavaju u unutrašnjosti centrifuge. Pripravljeno se tijesto pomoću posebne pumpe uz dodavanje tople vode, dovodi u dekanter koji razdvaja tijesto na tri spomenuta dijela. Maslinovo tijesto se razdvaja na dva dijela: ulje se izlučuje u zaseban dio, a smjesa komine i biljne vode u drugi dio, koji se pomoću transportera izvozi iz uljare.[32]



Slika 11. Shematski prikaz proizvodnje maslinova ulja u dvofaznom i trofaznom sustavu.[25]

Dvofazni sustav izdvaja dvije frakcije:

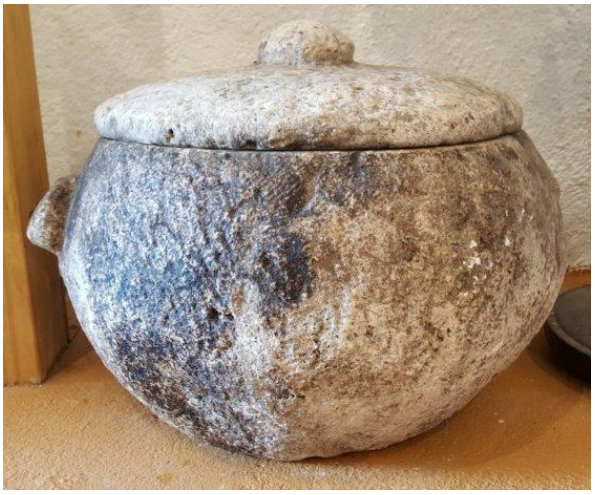
1. Komina masline koja sadrži dosta vode, odvaja se ulje, a izlazi komina i vegetabilna voda;
2. Maslinovo ulje koje se vodi na centrifugu kako bi se iz njega uklonila vegetabilna voda.

Trofazni sustav izdvaja trifrakcije:

1. Suha dehidrirana komina masline;
2. Voda s malom količinom ulja, te se s centrifugom izdvaja ulje;
3. Ulje koje se vodi na centrifugu da se odvoji mala količina zaostale vode.

1.5.2. Čuvanje maslinovog ulja

Maslinovo ulje nekad davno se čuvalo u kamenicama (slika 12.). Okrugle ili kvadratične, različitih zapremina, bile su izdubljene iz kamenih blokova. Tradicionalno čuvanje ulja u kamenicama danas je gotovo potpuno napušteno i kamenice služe kao ukras. Osnovni razlog tome je nemogućnost hermetičkog zatvaranja kamenice, odnosno ulje je u stalnom dodiru s kisikom i kvaliteta mu se kontinuirano pogoršava. K tome, veliki problem predstavlja čišćenje kamenice koje je nemoguće efikasno i u potpunosti provesti.



Slika 12. Kamenica za čuvanje ulja.[28]

Neki proizvođači maslinova ulja dobivaju svježe prešano ulje izuzetne kakvoće, a to je obično prva frakcija ulja (ulje koje poteče još prije početka prešanja ili na samom početku prešanja) koja može biti ponešto zamućena (dopušteno je odgovarajućim pravilnicima). Ostali proizvođači prije pakiranja za prodaju bistre ulje puštajući da se čestice koje uzrokuju mutnoću prirodno istalože, što može potrajati i do par mjeseci u odgovarajućim posudama.[27] Međutim, u velikoj proizvodnji ne može se (a ponekad nije ni sigurno) čekati da mutnoća u ulju prirodno istaloži pa se 'sirovo' ulje već u samom postupku dobivanja u završnoj fazi centrifugira na velikom broju okretaja i/ili filtrira prethodno tretirano diatomejskom zemljom u svrhu odstranjivanja tragova vode. Takav industrijski proces koji se odvija u jednom prohodu naziva se kontinuirani proces. Vodu je potrebno odstraniti jer je bez nje otežana enzimatska aktivnost u ulju, pa se time minimalizira razvoj nepoželjnih mirisa i okusa ulja.[27]

Prostori za čuvanje (kako skladišta, tako i smočnice) ulja trebaju biti svježi, prozračni i zamračeni s temperaturom oko 10^{o}C. Proces kvarenja ulja je kontinuiran i

ireverzibilan proces oksidacije i ovisi o uvjetima čuvanja ulja. Spremnici za čuvanje ulja mogu biti pomični ili nepomični. Prilikom čuvanja ulja u uljarama nekoliko mjeseci preporučuje se da cijeli skladišni prostor bude ukopan. Za čuvanje ulja u većim količinama u upotrebi su sve više spremnici od nehrnajućeg čelika (inox), slika 13. U slučaju da se ulje čuva na otvorenom, spremnici moraju imati termoizolaciju kako bi se spriječile ekstremne promjene temperature. Svi spremnici trebali bi imatikonično dno na kojem je ugrađena odvodna cijev s ventilom za ispuštanje taloga i vode.



Slika 13. Spremnici od nehrnajućeg čelika za čuvanje ulja.[29]

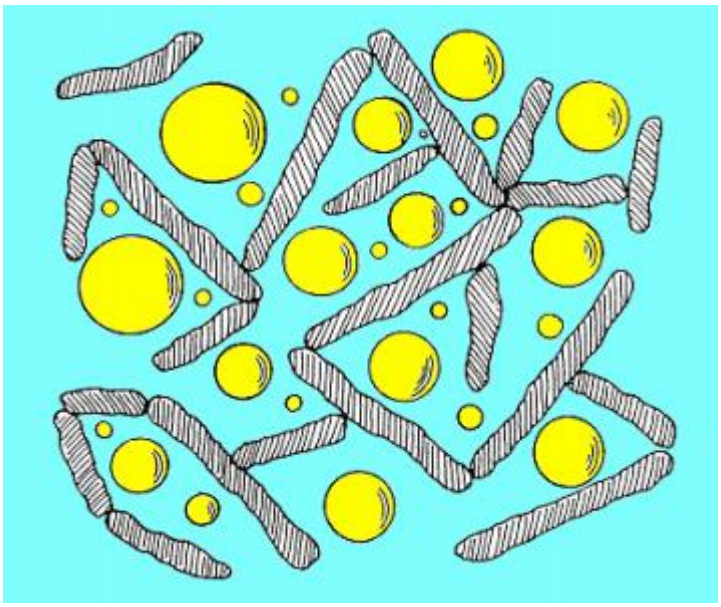
Spremnici trebaju biti fizikalno i kemijski inertni naspram ulja da se izbjegne negativno zadržavanje okusa i mirisa u ulju. U prošlosti su se koristile glinene i metalne posude za čuvanje ulja. Ulja iz metalnih posuda imala su okus po metalu i oksidativno kvarenje ulja je bilo ubrzano.Prevlačenjem metalnih spremnika s emajlom poboljšana je njihova inertnost prema ulju. Emajlirajuće i staklene prevlake se smatraju najboljom prevlakom sa spremnike velikih kapaciteta. Jednim pokusom ustanovljeno je da je ulje čuvano 325 dana u emajliranom spremniku imalo niže slobodne masne kiseline, peroksidni broj, te bolja organoleptička svojstva od ulja čuvanog u čeličnom spremniku.[27]

U pravilu bi spremnici za ulja trebali imati slijedeća svojstva:

1. Konstruirani od materijala nepropusnog za ulje tako da se nakontemeljnog čišćenja može ponovo upotrijebiti;
2. Inertni, da ne reagiraju s uljem koje absorbira mirise i metale ubrzavajući oksidaciju;
3. Zaštititi ulja od svjetla i pristupa zraka;
4. Zadržavati konstantnu temperaturu, približno 10 ^{o}C (pri ovojtemperaturi oksidacija je reducirana, a također i zamućivanje).

1.6. Maslinovo ulje

Ulje je unutar stanica ploda smješteno u vakuolama koje, kako se ulje nakuplja, mogu rasti, pa tako čak ispuniti cijelu stanicu. Vakuole maslinovog ulja mogu imati promjer između 39 i 63 μm. Veće vakuole mogu izobličiti stanicu pritiskanjem njezine membrane. Često su veće kapljice mogu naći zajedno s manjima u istoj stanici (slika 14.). Količina ulja u stanici postepeno raste tijekom jeseni i zime (u toplijm krajevima) i ona dosiže svoj maksimum negdje između kraja studenog i siječnja. Vanjski znakovi zrenja ploda masline okarakterizirano je povećanjem veličine ploda, te promjenom boje njegove kožice. Boja kožice se isprva mjenja od zelene na žutu, zatim na crvenkasto ljubičastu i na kraju u zagasito ljubičastu. Kada plod masline jedanom dosegne određeni stupanj zrelosti, daljnje povećanje udjela ulja u njemu nije posljedica stvaranja ulja, već gubitka vode, u stvari od te točke stvarna količina ulja se zapravo smanjuje, a time i njegova kakvoća.[9]



Slika 14. Kapljice ulja u stanici.[9]

Maslinovo ulje, kao predstavnik skupine jednostavnih lipida, najvećim dijelom sastoji se od triacilglicerola. U pratnji triacilglicerola uvijek je i manja količina lipida iz drugih skupina, koji se nazivaju negliceridni ili neosapunjivi sastojci. Neosapunjivi sastojci u djevičanskom maslinovom ulju čine 0,5–1,5 %, dok u komini čine oko 2,5 %. Neki neosapunjivi sastojci doprinose organoleptičkoj kvaliteti ulja.[9]

1.6.1.Klasifikacija maslinovog ulja

Prema Pravilniku o uljima ploda i komine masline (NN 7/2009), ulja se razvrstavaju u kategorije pod sljedećim nazivima:[30]

1. Ekstra djevičansko maslinovo ulje

Ekstra djevičansko maslinovo ulje je ulje dobiveno iz ploda masline isključivo mehaničkim ili drugim fizičkim procesima pod uvjetima koji ne dovode do promjena u ulju, koja nisu bila podvrgnuta nikakvim procesima osim pranja, pretakanja, centrifugiranja ili filtriranja, uz isključivanje ulja dobivenih pomoću otopine ili pomoću aditiva koji imaju kemijske ili biokemijske reakcije, ili procese resterifikacije, i bilo kakvo miješanje sa uljem druge vrste.

To je ulje koje prema kemijskoj analizi sadrži manje od 0,8% slobodnih masnih kiselina, SMK, ima miris po plodu masline (Me>0) i ne smije imati negativnih svojstava (Me=0).

Osnovni uvjeti za dobivanje ekstra djevičanskogmaslinovog ulja:[32]

- Zdrav plod
- Pažljivo rukovanje s plodom (berba i čuvanje do prerade)
- Brza prerada
- Pravilno skladištenje ulja
- Potrošiti/prodati u roku od godine dana.

Na kvalitetu maslinova ulja utječe:[32]

- 30% indeks zrelosti
- 30% način prerade
- 20% sorta
- 15% transport i način čuvanja do prerade
- 5% način berbe.

2. Djevičansko maslinovo ulje

Djevičansko maslinovo uljeje ulje koje sadrži najviše 2 grama slobodnih masnih kiselina (ili ≤2,0% SMK) izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja i koje zadovoljava kriterije organoleptičkog ispitivanja a to podrazumijeva da mu je medijan voćnosti obavezno veći od 0 a medijan defekta tj. negativnih svojstava mora biti manji od 3,5.

Ekstra djevičanska ulja i djevičanska ulja imaju izuzetnu aromu koju poznavatelji vrlo cijene, dok za razliku od njih, rafiniranim maslinovim uljima (neutralizacijom s lužinama, dekolorizirana sa zemljom za izbjeljivanje, te deodorizirana pomoću pare) nedostaje i boje i arome, pa nikako ne mogu biti vrhunski proizvodi. Samo ekstra djevičanska i djevičanska maslinova ulja sadrže sve lipofilne sastojke u nepromijenjenom stanju, koje je prirodno sadržavao i plod masline. Na sadašnjoj razini tehnologije (bilo uzgoja, bilo prerade) nije moguće postići da sva ulja budu ekstra djevičanska ili djevičanska. Do sada se, barem u europskim zemljama, 50 do 60% maslinovog ulja proizvedenog za ljudsku uporabu može smatrati izvornim te je ostalo maslinovo ulje podvrgnuto procesima rafinacije.[31]

Ulja koja sadrže više od 3% slobodnih masnih kiselina uključena su u sljedeće gradacije slabije kakvoće:[30]

Maslinovo ulje lampante je djevičansko ulje sa udjelom slobodnih masnih kiselina većim od 2,0% i/ili sa neodgovarajućim senzorskim karakteristikama (tzv. lampante) smatraju se neprikladnim za ljudsku upotrebu.

Rafinirano maslinovo ulje dobiveno rafinacijom djevičanskog maslinovog ulja, koje ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja.

Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih maslinovih ulja i djevičanskih maslinovih ulja je ulje dobiveno miješanjem rafiniranog maslinovog ulja i djevičanskih maslinovih ulja osim maslinovog ulja lampante, koji ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja.

Sirovo ulje komine masline je ulje dobiveno preradom komine maslina mehaničkim postupcima i/ili ekstrakcijom komine maslina organskim otapalima, bez rafinacije i reesterifikacije te bez miješanja s uljima druge vrste.

Rafinirano ulje komine masline je ulje dobiveno rafinacijom sirovog ulja komine masline koji ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja.

Ulje komine masline je ulje dobiveno miješanjem rafiniranog ulja komine masline i djevičanskih maslinovih ulja osim maslinovog ulja lampante, koje ne sadrži više od 1 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja.

Tablica 1.Pravilnik o uljima od ploda i komine masline.[30]

Kategorija	**Slobodne masne kiseline (%) (*)**	**Peroksi-dni broj mmol O_2/kg (*)**	**Voskovi mg/kg (**)**	**2-gliceril monopalmitat (%)**	**Stigma-stadieni mg/kg(1)**	**Razlika između HPLC ECN42 i teoretskog ECN42**	**K_{232} (*)**	**K_{270} (*)**	**Delta-K (*)**	**Senzorska analiza Medijan mana (Mm) (*)**	**Senzorska analiza Medijan voćne arome (Mv) (*)**
1. Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,8	≤ 10	≤ 250	≤ 0,9 ako je udio palmitinske kiseline % ≤14 ≤1,0 ako je udio palmitinske kiseline % >14	≤ 0,10	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Mm = 0	Mv > 0
2. Djevičansko maslinovo ulje	≤ 2,0	≤ 10	≤ 250	≤ 0,9 ako je udio palmitinske kiseline % ≤14 ≤1,0 ako je udio palmitinske kiseline % >14	≤ 0,10	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Mm ≤ 3,5	Mv > 0
3. Maslinovo ulje lampante	> 2,0	—	≤ 300(3)	≤ 0,9 ako je udio palmitinske kiseline % ≤14 ≤1,1 ako je udio palmitinske kiseline % >14	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—	Mm > 3,5(2)	—
4.Rafinirano maslinovo ulje	≤ 0,3	≤ 2,5	≤ 350	≤1,1 ako je udio palmitinske kiseline % >14	—	≤ 0,3	—	≤ 1,10	≤ 0,16	—	—

				≤1,1 ako je udio palmitinske kiseline % >14							
5. Maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranog maslinovog ulja i djevičanskih maslinovih ulja	≤ 1,0	≤ 7,5	≤ 350	≤ 0,9 ako je udio palmitinske kiseline % ≤14 ≤1,0 ako je udio palmitinske kiseline % >14	—	≤ 0,3	—	≤ 0,90	≤ 0,15	—	—
6. Sirovo ulje komine maslina	—	—	> 350(4)	≤1,4	—	≤ 0,6	—	—	—	—	—
7. Rafinirano ulje komine maslina	≤ 0,3	≤ 2,5	> 350	≤1,4	—	≤ 0,5	—	≤ 2,00	≤ 0,20	—	—
8. Ulje komine maslina	≤ 1,0	≤ 7,5	> 350	≤ 1,2	—	≤ 0,5	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

(1) Suma izomera koji se mogu (ali ne moraju) odijeliti kapilarnom kolonom.
(2) Ili ako je medijan mana Mm ≤ 3,5, a medijan voćne arome Mv = 0.
(3) Ulja s količinom voskova između 300 mg/kg i 350 mg/kg smatraju se maslinovim uljima lampante ako je ukupna količina alifatskih alkohola ≤ 350 mg/kg ili ako je udio eritrodiola i uvaola ≤ 3,5%.
(4) Ulja s količinom voskova između 300 mg/kg i 350 mg/kg smatraju se sirovim uljima komine maslina ako je ukupna količina alifatskih alkohola > 350 mg/kg i ako je udio eritrodiola i uvaola > 3,5%

1.7. Analize fizikalno-kemijskih i senzorskih svojstava maslinovog ulja

Prema Pravilniku o uljima od ploda i komine maslina (NN/7/09), koji je izrađen prema međunarodnim smjernicama, definirani su osnovni pokazatelji kakvoće maslinovog ulja: udio ukupnih slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, koeficijenti ekstincije K232 i K270 i organoleptička svojstva. Koristeći fizikalno-kemijska i senzorska ispitivanja, djevičansko maslinovo ulje razvrstavamo u tri osnovne kategorije: ekstra djevičansko maslinovo ulje, djevičansko maslinovo ulje i maslinovo ulje lampante. [30]

Kemijskim analizama određuje se sadržaj slobodnih masnih kiselina (izražene kao oleinska u %), peroksidni broj (meq O_2/kg), kojim se izražava količina hidroperoksida - primarnih proizvoda autooksidacije u ulju i spektrofotometrijska apsorbancija u ultraljubičastom području kojom se utvrđuje stupanj oksidacije ulja (primarni proizvodi oksidacije pokazuju najvišu apsorpciju na valnoj duljini 232 nm, dok sekundarni proizvodi oksidacije imaju najvišu apsorpciju na 270 nm).[27]

Senzorsko (organoleptičko) ocjenjivanje djevičanskog maslinovog ulja zasniva se na tehnici “panel testa” pošto ono ima izražena specifična svojstva okusa i mirisa. Da bi se organoleptičko ocjenjivanje maslinovog ulja korektno provelo, potrebno je sakupiti dovoljan broj stručnih ljudi - kušača, čija prosječna ocjena predstavlja relevantnu ocjenu ulja.[30]

1.7.1. Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja

Sukladno Pravilniku o uljima od ploda i komine maslina (NN/7/09), u uljima se provode kemijska ispitivanja osnovnih pokazatelja kakvoće ulja:[30]

- kiselinski broj
- peroksidni broj
- K-brojevi.

Manje "atraktivne" metode ocjenjivanja fizikalno-kemijskih svojstava maslinovog ulja:[32]

- udio hlapivog pri 103 °C(što je zapravo najčešće sadržaj vode u ulju)
- udio nečistoća netopivih u heksanu (pokazuje ostatak fino dispergiranog biljnog materijala)
- udjeli teških metala željeza i bakra.

Kvalitativna analiza maslinovog ulja je od presudne važnosti u određivanju parametara kvalitete. Utablici 2. su prikazane vrijednosti parametara kvalitete za ekstra djevičansko i djevičansko maslinovo ulje, te maslinovo ulje lampante.

Tablica 2. Kriteriji kvalitete prema COI "Trgovački standardi za maslinovo i ulje komine masline".[30]

	Kiselost % oleinske kiseline	**Peroksidni broj**		**K_{232}**	**K_{270}**	**ΔK**	**Senzorska ocjena**
		mmol. O_2/kg	mekv. O_2/kg				
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,8	≤ 10	≤ 20	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Me_{mane}= 0, $Me_{voćnost}$ > 0
Djevičansko maslinovo ulje	≤ 2,0	≤ 10	≤ 20	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	0< Me_{mane} <3,5 $Me_{voćnost}$ > 0
Maslinovo ulje-lampante	> 2,0	-		-	-	-	M_{mane} > 3,5 $Me_{voćnost}$ > 0 ili $Me_{voćnost}$ =0

Kiselinski broj nam pokazuje sadržaj slobodnih masnih kiselina u maslinovu ulju. Slobodne masne kiseline nastaju djelovanjem lipaza, koje su prirodno prisutne u plodu masline. Lipaze cijepaju ulje na njegove sastavnice pri čemu u prvom stupnju nastaju slobodne masne kiseline (povećava se udio slobodnih masnih kiselina-kiseliski broj) i diacilgliceroli. Kiselinski broj se povećava dok je ulje još u plodu u kontaktu s lipazom dakle do prerade u ulje. Najčešći uzrok povećanja kiselinskog broja je oštećenje ploda koje aktivira lipazu. Do oštećenja ploda može doći zbog napada maslinove muhe, prilikom berbe i nepravilnog transporta ploda. Porast kiselinskog broja uzrokuje senzorsku manu koja se naziva upaljeno.[32]

Peroksidni broj nam ukazuje na oksidaciju ulja koja može biti enzimatska i kemijska. Maslinovo ulje je sastavljeno u najvećoj mjeri od nezasićenih masnih kiselina, tj. masnih kiselina koje imaju dvostruku vezu. Na dvostruke veze se lako može vezati kisik iz zraka. Vezivanjem kisika (nastajanje hidroperoksida) počinje niz procesa koji dovode do kemijskih i senzorskih promjena. Peroksidni broj raste tijekom dobivanja ulja (visoka temperatura prerade) i prilikom nepravilnog čuvanja i skladištenja ulja (kontakt s zrakom,

temperatura, svjetlo). Porast peroksidnog broja povezano je s najčešćom senzorskom manom koja se naziva užeglo.[32]

K-brojevima ili spektrometrijom u UV području dobivamo podatke o početnoj oksidaciji ulja i mogućem patvorenju s rafiniranim uljima. Apsorbancija u UV području pri valnoj duljini od 232 nm ili kako se najčešće i skraćeno označava K_{232} je uzrokovana nastankom hidroperoksida, tj vezivanjem kisika na dvostruku vezu. Ovu reakciju nazivamo i prvim stupnjem oksidacije ulja. Pregradnjom hidroperoksida nastaju konjugirani dieni (međufaza pri oksidaciji) koji apsorbiraju u istom području. Apsorbancija u UV području pri valnoj dužini od 270 nm ili skraćeno K_{270}je uzrokovana nastankom karbonilnih spojeva zbog pucanja lanca masne kiseline na mjestu vezivanja kisika. Ovu reakciju nazivamo drugi stupanj oksidacije ulja. Pri ovoj valnoj duljini apsorbiraju i konjugirani trieni koji nastaju pri rafinaciji ulja. Povećanje ovog parametra ukazuje na moguće miješanje maslinovog ulja s rafiniranim uljem bilo rafiniranim maslinovim ili nekim drugim rafiniranim biljnim uljem.

ΔK je kriterij koji nam omogućava razlikovanje lošeg maslinova ulja (oksidirano ulje) i patvorenog maslinovog ulja dodatkom rafiniranog ulja.[32]

Udio hlapivih spojeva odnosi se na senzorsku ocjenu. U većini slučajeva je to voda što ukazuje na loše odvajanje ulja od vode. Voda prema nekim autorima ima pozitivno, a prema nekim negativno djelovanje na ulje. U svakom slučaju mora biti u propisanim granicama (tablica 3.). Ako je to vegetabilna voda, vremenom može izazvati senzorski defekt ulja.[32]

Udio nečistoća netopivih u heksanuukazuje na moguću lošu higijenu pri branju i preradi maslina. Ove nečistoće su najčešće fino dispergirani biljni materijal koji nije dobro istaložen i odvojen. Kao i u slučaju vode može dovesti do senzorskog defekta ulja.[32]

Udio metala se određuje prilikom ispitivanja parametara kvalitete maslinovog ulja, a određuju se sadržaji željeza i bakra. Željezo može doći iz procesne opreme i spremnika (korozija), a bakar iz zaštitnih sredstava na bazi bakra.[32]

Tablica 3. Kriteriji kvalitete II prema COI "Trgovački standardi za maslinovo i ulje komine masline", COI/T.15/NC No 3/Rev. 4, studeni 2009.[31]

	Udio hlapivog pri 103 °C (%)	Udio nečistoća netopivih u heksanu (%)	Udjeli metala mg/kg (ppm)	
			Fe	Cu
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 5,0	≤ 0,4
Djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 5,0	≤ 0,4
Maslinovo ulje-lampante	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 5,0	≤ 0,4

Ulja dobrih parametara kvalitete mogu se dobiti ako se primjenjuje samo nekoliko osnovnih pravila:

- Izbjegavanje enzimatske razgradnje maslinova ulja primjenjujući dobru proizvođačku praksu u uzgoju, berbi, skladištenju ploda i preradi ploda u ulje;
- Zaštita ulja od svjetla, temperature, zraka, izbjegavanje dugog i neuvjetnog skladištenja maslinova ulja (na taj način spriječiti kemijsku oksidaciju);
- Pravilno i redovito održavanje proizvodne i skladišne opreme, te zaštita ulja od onečišćenja teškim metalima (korozija);
- Pravovremeno odvajanje ulja od taloga;
- Pakiranje maslinovog ulja u odgovarajuću ambalažu po mogućnosti pod inertnim plinom.

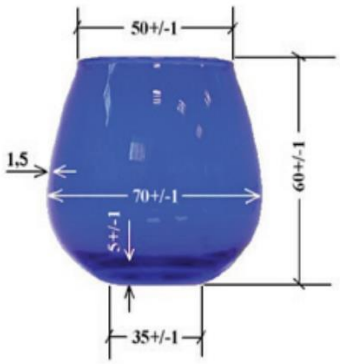
1.7.2. Senzorska ocjena kvaliteta djevičanskih maslinovih ulja

Maslinovo ulje ocjenjivalo se u prošlosti isključivo prema njegovom kemijskom sastavu. Takav način nije bio dovoljan za potpunu ocjenu kvalitete. U tim bi se slučajevima događalo da ulja imaju izvanredne kemijske karakteristike, ali s aspekta organoleptike nisu

bila dobra. Dokazano je da se čula mirisa i ukusa podvrgnuta vanjskom utjecaju ponašaju kao pravi mjerni instrumenti. Praksa nam pokazuje da je organoleptičko ocjenjivanje vjerodostojno i da je to analitička metoda koja mora biti točna i ponovljiva. Senzorska analiza djevičanskih maslinovih ulja analitički je postupak utvrđivanja organoleptičkih svojstava u kojem se kao detektori koriste ljudska čula mirisa i ukusa. Organoleptička svojstva omogućuju razlikovanje maslinovih ulja koja se na osnovi fizičko kemijskih analiza mogu smatrati jednakim. Provjeru senzorskih svojstava ulja provodi tijelo nadležno za provođenje službene kontrole, posredstvom grupa odabranih i osposobljenih ocjenjivača senzorskih svojstava djevičanskih maslinovih ulja (paneli) koje su ovlaštene od strane Ministarstva poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja.[30]

Maslinovo ulje je prvi poljoprivredno-prehrambeni proizvod za koji senzorska analiza, temeljena na PANEL TESTU (posebna standardizirana analitička metoda koju provodi grupa odabranih, obrazovanih i uvježbanih ocjenjivača), predstavlja kriterij za tržišnu klasifikaciju proizvoda.[23] Panel za senzorsku analizu djevičanskih maslinovih ulja grupa je od 8 do 12 posebno odabranih i osposobljenih ocjenjivača. Članovi panela moraju uspješno položiti test fiziološke sposobnosti za organoleptičku ocjenu maslinovog ulja. Radom panela upravlja vođa panela koji vrši pripremu uzoraka za ocjenu kvaliteta, nadgleda i vodi ocjenjivanje, unosi pojedinačne rezultate u odgovarajući softver.

Tehnika degustacije djevičanskih maslinovih ulja definirana je važećim propisima EU i IOC (International Olive Council – Međunarodni savjet za maslinovo ulje). Maslinova ulja degustiraju se u posebno dizajniranim plavim čašama čiji oblik i karakteristike propisuje regulativa Međunarodnog savjeta za maslinu. Čaše su tamno plave jer se tako ocjenjivaču onemogućuje bolji uvid u boju ulja, naime,boje ne uvjetuje kvalitetu ulja (slika 15.).[30]



Slika 15.Izgled standardizirane „plave“ čaše za senzorsku analizu maslinovog ulja.[33]

Maksimalan broj uzoraka uzastopno ne smije prelaziti tri. Ocjena svakog uzorka se pismeno bilježi na standardizovanom obrascu. Pravila za degustaciju maslinovog ulja su:[30]

- Prije degustacije maslinovog ulja izbjegavati konzumiranje alkohola, kave, začinjene hrane, pušenje, odnosno svega što može umanjiti sposobnost čula.
- Maslinovo ulje se degustira iz malih staklenih čaša, obično plave boje. Npr. potrošači koji kod kuće žele utvrditi kvalitet ulja, mogu koristiti male plastične čaše, bijele ili prozirne.
- Za ocjenu mirisa/aroma je dovoljno oko $2cm^3$ maslinovog ulja (ili jedna jušna žlica). Čašu sa uljem je potrebno zagrijat do 28^oC, držeći je u ruci. Tokom zagrijavanja, čaša je zatvorena rukom. Laganim pokretima vršimo miješanje ulja, sa ciljem oslobađanja aroma koje ostaju u čaši sve do momenta kada ćemo skloniti ruku, otklopiti čašu, prinjeti je nosu i pomirisati. Poželjne arome su voćne, zelene i svježe.
- Za ocjenu ukusa, potrebno je uzeti gutljaj ulja, pri čemu se isto zadržava u ustima nekoliko sekundi, na način da se razlije po cijeloj površini jezika. Preporučuje se polako udahnuti nekoliko puta, sa ciljem lakšeg utvrđivanja nivoa gorkosti i pikantnosti. Nakon gutanja (ili ispljuvavanja) ulja, potrebno je izdahnuti kroz nos. Blago peckanje u grlu je indikator pikantnosti, ali i svježine maslinovog ulja.
- Ukoliko nismo sigurni u pojedine karakteristike ulja, proceduru je potrebno ponoviti.

Prostor za senzorsku analizu treba ispunjavati posebne uvjete u pogledu opreme (kabina, čaše, grijač, ostalo), temperature (20-22^oC), svjetla (ravnomjerno i neutralno), vlažnosti zraka (60-70%).Period testiranja je obično sredinom jutra i/ili sredinom popodneva, zbog izoštrenosti čula, ali i manje vjerovatnosti osjećaja gladi i/ili sitosti.Prema standardiziranom rječniku Međunarodnog savjeta za maslinovo ulje razlikujemo dvije osnovne skupine svojstava djevičanskih maslinovih ulja, i to: skupina poželjnih svojstava i skupina nepoželjnih.Poželjna svojstva tipična su za djevičanska maslinova ulja koja karakterizira čisti sok maslinovog ploda.[30]

Tri su osnovna **poželjna svojstva** djevičanskih maslinovih ulja:

- Voćno: miris i okus zdravog i svježeg ploda ubranog upravo u pravo vrijeme zrelosti. Ova vrlina može biti više ili manje intenzivna, zelene ili zrele vrste

ovisno o tome je li ulje dobiveno od maslina ubranih u ranijim ili kasnijim fazama sazrijevanja. Sortne osobine su miris tek pokošene trave, lista, jabuke, badema, artičoka, rajčice i drugi, dodatne su karakteristike koje se smatraju vrlinom i daju ulju tipična i karakteristična svojstva, a može ih se osjetiti i u okusu.

- Gorko: osjeća se i na stražnjem dijelu jezika, i to nekoliko sekundi nakon uzimanja ulja u usta, a može se osjetiti i duže.
- Pikantno: osobina pikantnosti stvara osjećaj peckanja u ustima, posebno u grlu. Osjećaj peckanja, odnosno pikantnosti traje nekoliko sekundi.[30]

Nepoželjna su svojstva odnosno defekti djevičanskih maslinovih ulja:[30]

- Upaljeno: posljedica maslina koje su fermentirale tijekom skladištenja do prerade.Događa se kod maslina koje su prije prerade određeno vrijeme čuvane u sabijenom stanju (npr. vreće), te su pretrpjele visoki stupanj fermentacije.
- Octikavo: tipičan ukus pojedinih ulja koja podsjećaju na vino ili ocat. Ovakav miris i ukus prvenstveno uzrokuje alkoholna fermentacija šećera, defekt nastaje u toku dužeg čuvanja maslina ili ulja u neadekvatnim uvjetima.
- Pljesnivo: miris i ukus ulja dobiveno od maslina u kojima su se razvile gljivice i plijesan uslijed dugog čuvanja u vlažnom prostoru.
- Užeglo: staro ulje, oksidirano zahvaljujući izlaganju svjetlosti ili zraku odnosno kisiku.
- Uljni talog: miris i ukus ulja koje je određeno vrijeme ostalo u dodiru sa nataloženim muljem u spremnicima/bačvama.
- Metalno: ukus koji podsjeća na metal, rjeđe miris, uzrokovan dužim držanjem ulja u kontaktu sa metalnim površinama.
- Pregrijano: mirisi i ukusi tipični za ulja dobijena uz pretjerano i/ili predugo zagrijavanje samljevene paste tokom prerade.
- Sijeno-drvo: miris i ukus ulja dobijen preradom sasušenih plodova.
- Grubo (tjestasto): osjećaj gustoće, ljepljivosti i pastoznosti u ustima.
- Mazivo: ukus i miris koji podsjeća na naftu, mineralno ulje ili mast za podmazivanje.

- Biljna voda: ukus i miris koji se javlja zbog dugotrajnog dodira ulja sa biljnom vodom.
- Salamura: ukus i miris ulja dobijenog od maslina koje su prije prerade držane u salamuri.
- Platine/koši: ukus i miris ulja dobijenog cijeđenjem novim platinama/košima od biljnih vlakana.
- Zemlja: ukus i miris ulja dobijenog od maslina skupljenih sa zemlje ili uprljanih zemljom koja nije uklonjena prije prerade.
- Crvljivo: ukus i miris ulja dobijenog od maslina koje su znatno napadnute maslinovom muhom.
- Krastavac: ukus i miris ulja koje je dugo vremena ostalo hermetički zatvoreno u limenkama.

Ekstra djevičansko maslinovo ulje može se dobiti isključivo od zdravih plodova maslina ubranih sa stabla, a ne sakupljenih sa zemlje, brzo prerađenih nakon berbe, ne duže od 48 sati. Poželjno je da vrijeme koje protekne od berbe do prerade ne bude duže od 24 sata.

Ubrani plodovi moraju biti prerađeni mehaničkim postupkom, i to na temperaturi ne većoj od 27°C.

Ulje se klasificira u niže navedene kategorije, prema medijanu negativnih svojstava i medijanu voćnog mirisa. Pod medijanom negativnih svojstava podrazumijeva se medijan negativnog svojstva s najvećim intenzitetom. Medijan negativnog svojstva i medijan voćnog mirisa izražavaju se s jednim decimalnim mjestom, a vrijednost grubog koeficijenta varijacije za dotična svojstva mora biti manja ili jednaka 20%.

Klasificiranje uzorka ulja provodi se uspoređivanjem vrijednosti medijana negativnih svojstava i medijana voćnog mirisa s niže navedenim rasponima. Rasponi su određeni uzevši u obzir grešku metode, pa se smatraju apsolutnima. Pomoću računalnog programa klasifikaciju je moguće predočiti u obliku tablice te u obliku grafičkog prikaza.[30]

a) *ekstra djevičansko maslinovo ulje*: medijan negativnih svojstava jednak nuli, a medijan voćnog mirisa veći od nule,
b) *djevičansko maslinovo ulje*: medijan negativnih svojstava veći od nule i manji ili jednak 3,5 a medijan voćnog mirisa veći od nule,

c) *maslinovo ulje lampante*: medijan negativnih svojstava veći od 3,5; ili medijan negativnih svojstava manji ili jednak 3,5 a medijan voćnog mirisa jednak nuli.

ZAMIJEĆENA POZITIVNA SVOJSTVA		
Voćno	→	
zeleno □	zrelo □	
Gorko	→	
Pikantno	→	
Ime ocjenjivača:		
Šifra uzorka:		
Datum:		
Komentari:		

ZAMIJEĆENA NEGATIVNA SVOJSTVA	INTENZITET	
Upaljen plod/uljni	→	talog
Pljesnivo/vlažno	→	
Vinski-octikavo/kiselo	→	
Metalno	→	
Užeglo	→	
Ostalo (navesti)	→	

Slika 16.Obrazac za ocjenjivanje maslinovog ulja.[30]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Uzorci za analizu fizikalno-kemijskih svojstavamaslinovog ulja (pet uzoraka označenih kao uzorci A, B, C, D i E) prikupljeni suod privatnih osoba na različitim agroekološkim područjima Splitsko-dalmatinske županije (Dalmatinska Zagora, priobalje i otoci). U svrhu istraživanja, odnosno kategorizacije prikupljenih uzoraka maslinovog ulja sorte maslina i metode prerade ploda masline nisu poznate. Međutim, poznato je da je berba maslina obavljena kada je prosjek zrelosti svih plodova na nekoj lokaciji odgovarao optimalnom, odnosno tijekom studenog i prosinca 2016. godine. Tako dobiveno ulje čuvalo se u inox posudama na tamnom i hladnom mjestu. Uzorkovanje je provedeno u svibnju 2017. godine. Uzorci ulja do analize čuvani su u tamnim staklenim bocama na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi što bi odgovaralo uvjetima čuvanja ulja u prosječnom domaćinstvu.

2.2. Metode

Ispitivanim uzorcima maslinovog ulja određivani su osnovni parametri kvalitete. U tom smislu su provedene sljedeće analize:

- određivanje slobodnih masnih kiselina u maslinovom ulju
- određivanje peroksidnog broja
- određivanje saponifikacijskog broja maslinovog ulja
- određivanje jodnog broja maslinovog ulja
- spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K – brojevi).

Za pravilno provođenje senzorske (organoleptičke) analize, odnosno ocjenjivanja maslinovog ulja potrebno je sakupiti dovoljan broj stručnih ljudi – kušača, čija prosječna ocjena predstavlja relevantnu ocjenu ulja. Budući da to nije bilo moguće, senzorska analiza ispitivanih uzoraka ulja nije provedena.

2.2.1. Određivanje jodnog broja različitih uzoraka maslinovog ulja

Jodni broj maslinovog ulja je mjera koja izražava količinu joda koju to ulje ili masna kiselina može vezati adicijom, odnosno može se smatrati mjerom njegova stupnja nezasićenosti. Prema definiciji, jodni broj izražava se kao grami joda koje apsorbira 100 g uzorka ulja. Broj atoma halogena koje neka nezasićena masna kiselina može adirati ovisi o broju prisutnih dvostrukih veza, pri čemu veći jodni broj ukazuje na veći broj dvostrukih veza u uzorku. Adicijom nastaju halogenidi dotičnih masnih kiselina, a brzina njihova nastanka, između ostalog ovisi i o konstituciji nezasićenih masnih kiselina. Zasićene masne kiseline ne mogu adirati halogene.[38]

Cilj:

Cilj metode je odrediti jodni broj maslinovog ulja. Povišena vrijednost jodnog broja maslinovog ulja ukazuje na njegovu osjetljivost prema oksidativnom kvarenju uslijed većeg stupnja nezasićenosti (iznad 75-95).

Princip:

Metoda za određivanje jodnog broja maslinovog ulja temelji se na tretiranju uzorka ulja otopinom halogena u suvišku, pri čemu se u konačnici neadirana količina halogena odredi titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator.

Reagensi:

- Otopina natrijevog tiosulfata koncentracije 0,1 mol/L
- Otopina joda
- Otopina kalijevog jodida
- Otopina škroba.

Oprema:

- Tikvica po Erlenmayeru sa brušenim grlom i čepom od 250 mL
- Analitička vaga
- Trbušaste pipete volumena 15, 30 i 100 mL
- Bireta
- Propipeta.

Postupak:

U Erlenmayer tikvicu se odvaže 0,20-0,30 g maslinovog ulja pri čemu se odvagana masa uzorka zabilježi. Uzorku se doda 15 mL kloroforma te 30 mL otopine joda. Ukoliko se otopina nakon miješanja obezboji, potrebno je dodati još otopine joda. Količina dodanog joda mora biti tolika da je i nakon 2 sata uzorak intenzivno smeđe obojen. Pripravljena smjesa se ostavi 2 sata pri sobnoj temperaturi u tami da odstoji, što se smatra dovoljnim periodom da se reakcija adicije završi. Uzorku se potom doda 15 ml otopine kalijevog jodida i 100 mL destilirane vode, nakon čega se izlučeni jod titrira otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator. Paralelno s analizom uzorka radi se i slijepa proba (ponovljeni postupak bez dodatka uzorka ulja). Iz razlike utroška otopine natrijevog tiosulfata za slijepu probu i utroška za uzorak ulja izračuna se količina adiranog joda na odvaganu količinu ulja.[38]

Izražavanje rezultata:

Jodni broj maslinovog ulja računa se preko izraza:

$$\textbf{Jodni broj (g } I_2\textbf{/100 g ulja)} = [\,(a - b) / m\,] \times 1{,}269$$

gdje su:

a - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju slijepe probe (mL)

b - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju uzorka (mL)

m - odvaga ulja (g).

2.2.2. Određivanje peroksidnog broja različitih uzoraka ulja

Peroksidni broj je po definiciji količina tvari u uzorku koje oksidiraju kalij jodid u opisanim uvjetima, izražena u miliekvivalentima aktivnog kisika po kg ulja. Može se izraziti i u miliekvivalentima aktivnog kisika po kilogramu.[30] Ulja kod kojih se peroksidni broj kreće od 1 do 3 mmol O_2/kg smatraju se svježima i kvalitetnima, dok se prikladnima za ljudsku konzumaciju smatraju ulja kod kojih vrijednost peroksidnog broja ne prelazi 10 mmol O_2/kg. Ipak, peroksidni broj se smatra indikatorom početne faze oksidacije ulja jer su nastali hidroperoksidi iznimno nestabilni te se vrlo brzo razgrađuju u tzv. sekundarne produkte oksidacije (nezasićene ketone, aldehide, kiseline, epokside i dr.).[34]

Tablica 4. Dozvoljene vrijednosti peroksidnog broja (P) u uljima.

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljena vrijednost peroksidnog broja (mmol O_2/kg)
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤10,0
Djevičansko maslinovo ulje	≤10,0
Maslinovo ulje lampante	-

Princip:

Uzorak ulja se otapa u mješavini octene kiseline i kloroforma/izooktana uz dodatak otopine kalij jodida. Oslobođeni jod titrira se standardiziranom otopinom natrij tiosulfata uz škrob kao indikator.[14]

Reagensi:

- Kloroform
- Ledena octena kiselina
- Zasićena vodena otopina kalij jodida, svježe pripremljena i bez prisutnog joda i jodata
- Otopina natrij tiosulfata koncentracije 0,01 mol/L (za pripravu 500 mL otopine potrebno je odvagati 1,2409 g natrij tiosulfata)
- Otopina škroba koncentracije 10 g/L
  Odvaže se 2 g škroba i pomiješa sa malo destilirane vode. Zatim se smjesi doda još 200 mL kipuće vode i 250 mg salicilne kiseline (kao konzervans) te se otopina prokuha. Ohlađena otopina postojana tijekom 2-3 tjedna, a potrebno ju je čuvati u hladnjaku).

Oprema:

- Erlenmayerova tikvica sa brušenim grlom i čepom od 250 mL
- Bireta od 25 ili 50 mL.

Postupak:

U tikvicu se odvaže količina uzorka prema pretpostavljenom peroksidnom broju s točnošću od 0,001 g (tablica 5.). Uzorku se doda 10 mL kloroforma, 15 mL octene kiseline te 0,5 mL otopine kalij jodida. Tikvica se potom začepi, dobro protrese i ostavi točno 5 minuta u tami, nakon čega se doda 75 mL destilirane vode. Oslobođeni jod se uz miješanje titrira

otopinom natrij tiosulfata, uz škrob kao indikator, sve do nestanka plave boje. Uz analizu uzorka potrebno je provesti i slijepu probu. Ukoliko utrošak otopine natrij tiosulfata premaši 0,05 mL potrebno je zamijeniti onečišćena otapala.[25] Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost.[38]

Tablica 5. Količine ulja za analizu ovisno o očekivanom peroksidnom broju (P).

Očekivani peroksidni broj (mmol O_2/kg)	Količina uzorka (g)
0-6	5,0-2,0
6-10	2,0-1,2
10-15	1,2-0,8
15-25	0,8-0,5
25-45	0,5-0,3

Izražavanje rezultata:

Peroksidni broj (P) se može izraziti u milimolima aktivnog kisika po kilogramu (1), ili pak u miliekvivalentima aktivnog kisika po kilogramu (2), a računa se prema izrazima:

(1) Peroksidni broj (P) (mmol O_2/kg) = V × T × 1000 / 2m

(2) Peroksidni broj (P) (mekv O_2/kg) = V × T × 1000 / m

gdje je:

V- utrošak otopine natrij tiosulfata za titraciju (mL) korigiran s obzirom na slijepu probu

T - normalitet otopine natrij tiosulfata (0,01)

m - masa analiziranog ulja (g).

2.2.3. Određivanje saponifikacijskog broja različitih uzoraka maslinova ulja

Saponifikacija je proces razgradnje neutralnih masnoća na glicerol i masne kiseline djelovanjem lužine, dok je saponifikacijski broj mjera prosječne molekulske mase triacilglicerola u uzorku. Što je vrijednost saponifikacijskog broja niža to je viša prosječna molekulska težina triacilglicerola u uzorku. Saponifikacijski broj je obrnuto proporcionalan prosječnoj molekulskoj masi masnih kiselina ili duljini njihovog lanca.[38]

Princip određivanja:

Saponifikacijski broj je definiran kao količina kalijevog hidroksida (u miligramima) potrebna da se neutraliziraju slobodne kiseline i saponificiraju esteri prisutni u 1 g uzorka maslinovog ulja.

Reagensi:

- Otopina kalijeva hidroksida, KOH (0,5 mol/L): za pripravu 0,5 M otopine odvaže se 30 g kalijeva hidroksida i otopi u 10 mL vode, nakon čega se otopina razrijedi 95%-tnim etanolom do volumena od 500 mL. Nakon pripreme otopina treba odstajati 24 sata, nakon čega se dekantira i filtrira u tamnu bocu, te je spremna za upotrebu.
- Otopina fenolftaleina: otopina se pripremi otapanjem 50 mg fenolftaleina u 5 mL etanola.
- Otopina klorovodične kiseline, HCl (0,5 mol/L): otpipetira se 21,14 mL 36,5% klorovodične kiseline u odmjernu tikvicu od 500 mL te se nadopuni destiliranom vodom do oznake.

Oprema:

- Analitička vaga
- Tikvica po Erlenmayeru sa brušenim grlom i čepom od 250 mL
- Vodena kupelj ili kuhalo sa azbestnom mrežicom
- Povratno hladilo
- Bireta.

Postupak:

U Erlenmayer tikvicu se odvaže oko 2 g maslinovog ulja te se uzorku doda 25 mL alkoholne otopine kalijeva hidroksida. Tikvica se postavi u vodenu kupelj te se na nju postavi povratno hladilo. Postupak saponifikacije se odvija uz lagano ključanje reakcijske smjese tijekom 30 minuta uz povremeno protresanje. Po završetku saponifikacije smjesa je u potpunosti bistra. Pripravljenoj smjesi se doda par kapi fenolftaleina i dok je još vruća se titrira sa otopinom klorovodične kiseline. Isti postupak se radi i za slijepu probu (bez uzorka ulja) kako bi se odredila količina klorovodične kiseline potrebna za neutralizaciju 25 mL alkoholne otopine lužine. Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost.[38]

Izražavanje rezultata:

Saponifikacijski broj (SB) izračunava se prema izrazu:

$$\textbf{Saponifikacijski broj (SB) (mg KOH/1g)} = (a - b) \times f \times 28{,}052 / m$$

gdje je:

a- utrošak otopine klorovodične kiseline, HCl, za titraciju slijepe probe (mL)

b - utrošak otopine klorovodične kiseline, HCl, za titraciju uzorka (mL)

f - faktor klorovodične kiseline, HCl

m - odvaga ulja (g)

28,052- mg KOH koje sadrži 1 mL otopine lužine, c(KOH)=0,5 mol/L.

2.2.4.Određivanje kiselinskog broja (slobodnih masnih kiselina) u uzorcima ulja

Princip određivanja:

Slobodne masne kiseline u maslinovom ulju određuju se titracijom sa otopinom kalij hidroksida.

Reagensi:

- Otopina kalij hidroksida (0,1 mol/L ili 0,5 mol/L): za pripravu 0,1 M otopine odvaže se 2,81 g kalij hidroksida i otopi u 500 mL etanola, dok se za pripravu 0,5 M otopine, odvaže se pet puta veća količina soli, odnosno 14,03 g. Nakon pripreme otopina i pretakanja u boce od tamnog stakla, otopine trebaju odstajati prije upotrebe, a u konačnici moraju biti bezbojne ili blijedo žućkaste.
- Otopina fenolftaleina: otopina se pripremi otapanjem 50 mg fenolftaleina u 5 mL etanola.
- Smjesa dietiletera i etanola (1:1, V/V): otopina se priprema miješanjem jednakih volumena otapala, 250 mL 95% etanola i 250 mL dietil etera. Pripravljenu mješavinu je neposredno prije upotrebe potrebno neutralizirati sa otopinom kalijeva hidroksida (KOH) uz dodatak 0,3 mL otopine fenolftaleina na 100 mL mješavine.

Oprema:

- Analitička vaga
- Erlenmayerova tikvica sa brušenim grlom i čepom od 250 mL
- Bireta od 10 mL

Postupak:

Količina uzorka potrebna za analizu ovisi o pretpostavljenom udjelu slobodnih masnih kiselina u istom. Odabrana količina uzorka se odvaže u tikvicu volumena 250 mL te se istoj doda 50 mL prethodno neutralizirane smjese dietil etera i etanola te otopina fenolftaleina. Pripravljena smjesa se titrira 0,1 M otopinom kalijeva hidroksida uz miješanje. Titracija se smatra završenom kada dođe do promjene boje indikatora odnosno pojave blijedo-ružičastog obojenja koje treba biti postojano nekoliko sekunda. Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost ± standardna devijacija.[30]

Tablica 6. Dozvoljene količine slobodnih masnih kiselina (SMK) u uljima iz kategorije djevičanskih maslinovih ulja.

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljen udio SMK (g/100 g ulja)
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,8
Djevičansko maslinovo ulje	≤ 2,0
Maslinovo ulje lampante	≥ 2,0

Izražavanje rezultata:

Udio slobodnih masnih kiselina (SMK) u maslinovom ulju izračunava se kao postotak oleinske kiseline prema izrazu:

$$\textbf{Slobodne masne kiseline (SMK) (\%)} = (V \times C \times M)/(10 \times m)$$

gdje je:

V- utrošak otopine kalij hidroksida za titraciju (mL)

C - koncentracija otopine kalij hidroksida (mol L^{-1})

M - molekulska masa oleinske kiseline (282 g mol^{-1})

m - masa analiziranog ulja (g).

2.2.5. Spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području (K - brojevi)

Spektrofotometrijsko ispitivanje u ultraljubičastom području daje informaciju o kakvoći, stanju očuvanosti te o promjenama u uljima uzrokovanim tehnološkim

postupcima. U slučaju fotooksidacije, vezanje kisika na lanac višestruko nezasićene (polinezasićene) masne kiseline izaziva premještanje dvostruke veze iz izoliranog u konjugirani položaj. Konjugirane dvostruke veze apsorbiraju energiju ultraljubičastog zračenja, što omogućuje procjenu stupnja oksidiranosti ulja putem K - vrijednosti. Najzastupljenije polinezasićene masne kiseline u maslinovom ulju su linolna i linolenska kiselina. Iz linolne kiseline (dvostruko nezasićena, 18:2) nastaju konjugirani dieni, čiji je maksimum apsorpcije pri 232 nm. Iz linolenske kiseline (trostruko nezasićena, 18:3) nastaju konjugirani trieni, s maksimumom apsorpcije kod 270 nm.[20]

Vrijednosti tih apsorbancija izražene su kao specifična ekstinkcija E 1% 1 cm (ekstinkcija 1% -tne otopine ulja u predviđenom otapalu s duljinom puta od 1 cm) i dogovoreno se označavaju sa K (koeficijent ekstinkcije). Ulja dobre kvalitete, svježe proizvodnje ili dobro očuvana, uglavnom imaju vrijednosti $K_{232}<1,80$, dok se kod vrijednosti $K_{232}>2,20$ javljaju kod starih ili loše očuvanih ulja.[20]

Pribor:

- Spektrofotometar s mogućnošću mjerenja apsorbancije u području od 220 do 360 nm (slika 17.). Uređaj se koristi za određivanje apsorbancije, propusnosti i koncentracije u tekućim ili otopljenim uzorcima.
- Kvarcne kivete s poklopcem i duljinom prolaza zrake 1 cm. Kivete napunjene vodom ili drugim prikladnim otapalom ne smiju dati razlike u ekstinkciji veće od 0,01 jedinice.
- Odmjerne tikvice od 25 ml.



Slika 17. UV/Vis spektrofotometar(model:XTD5, proizvođač:Secomam,Francuska).

Reagensi:

- Izooktan (2,2,4 - trimetilpentan), spektrofotometrijske čistoće, koji se odlikuje propusnošću emitiranog zračenja od najmanje 60% pri 220 nm te najmanje 95% pri 250 nm u odnosu na destiliranu vodu.

Postupak:

Uzorak treba biti u potpunosti homogen i bez nečistoća u suspenziji. U slučaju potrebe, ulja treba filtrirati preko filter papira pri temperaturi od oko 30ºC. Od pripremljenog uzorka točno se odvaže oko 0,25 g u odmjernu tikvicu od 25 ml te se nadopuni do oznake sa otapalom (izooktan i dobro izmućka (referentno otapalo) radi baždarenja.

Uzorci maslinova ulja se napune u kvarcnu kivetu debljine 10mmte se mjere apsorbancije i transmisije pri određenim valnim duljinama od 232 i 270 nm. Očitane vrijednosti apsorbancija trebaju se nalaziti unutar intervala od 0,1 do 0,8. u suprotnom treba ponoviti mjerenja radeći prema potrebi sa koncentriranijim ili razrijeđenijim otopinama.

Izražavanje rezultata:

Koeficijenti ekstinkcije pri raznim valnim duljinama računaju se prema slijedećem izrazu:

$$K_\lambda = E_\lambda / (c \times s)$$

gdje je:

K_λ – specifična apsorbancija pri valnoj duljini λ

E_λ – izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini λ

c – koncentracija otopine u g/100 ml

s – duljina puta zrake u cm.

Spektrofotometrijsko ispitivanje maslinova ulja prema službenoj metodi EEC propisuje određivanje ekstinkcije otopine ulja u izooktanu pri 232 i 270 nm, te određivanje odstupanja (varijacije) specifične ekstinkcije (ΔK) koje se računa prema slijedećem izrazu:[27]

$$\Delta K = K_m - [(K_{m-4} + K_{m+4}) / 2]$$

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

3. REZULTATI RASPRAVA

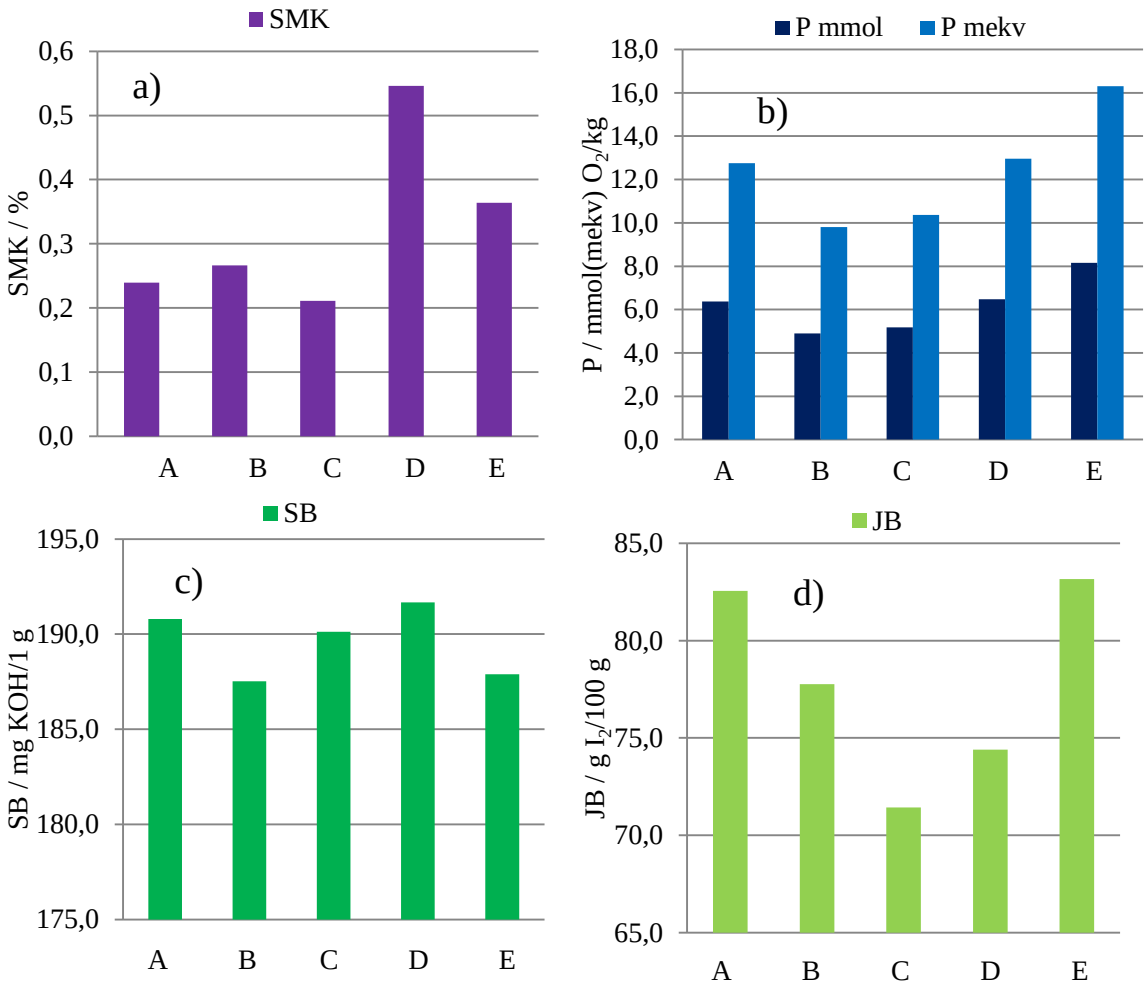
U ovom radu provedena je fizikalno-kemijska analiza pet uzoraka maslinovog ulja (označenih kao uzorci A, B, C, D i E) prikupljenih od privatnih osoba s područja Splitsko-dalmatinske županije. Ispitivanim uzorcima maslinovog ulja određeni su osnovni parametri kvalitete radi utvrđivanja njihove kategorije. Sorte maslina i metode prerade ploda masline nisu poznate,ali je poznato da je berba maslina obavljena kada je prosjek zrelosti svih plodova na nekoj lokaciji odgovarao optimalnom i da su uzorci ulja do analize čuvani su u tamnim staklenim bocama na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi što bi odgovaralo uvjetima čuvanja ulja u prosječnom domaćinstvu.

Dobivene prosječne vrijednosti (rezultati predstavljaju aritmetičku sredinu dva određivanja) parametara kvalitete analiziranih uzoraka maslinovog ulja (% slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, saponifikacijski broj, jodni broj i specifični koeficijenti apsorbancije K_{232}, K_{270} i ΔK) prikazane su utablici 7.

Tablica 7. Prosječne vrijednosti parametara analiziranih ulja

Uzorak	SMK / %	P / mmol O_2/kg	mekv O_2/kg	SB / mg KOH/1 g	JB / g I_2/100 g	K_{232}	K_{270}	ΔK
A	0,24	6,4	12,7	191	83	0,87	0,22	0,003
B	0,27	4,9	9,8	188	78	0,87	0,19	0,008
C	0,21	5,2	10,4	190	71	0,98	0,25	0,010
D	0,55	6,5	13,0	192	74	0,93	0,24	0,010
E	0,36	8,2	16,3	188	83	0,94	0,25	0,010

Iz rezultata je vidljivo da se vrijednosti slobodnih masnih kiselina, izražene kao % oleinske kiseline, u svim analiziranim uzorcima kreću od 0,21 - 0,55%, od kojih je uzorak C imao najnižu vrijednost (0,21 %), a uzorak D najvišu (0,55 %). Prikazani rezultati ukazuju na dobru kvalitetu, budući da su dobiveni rezultati u skladu s Pravilnikom o uljima od ploda i komine maslina (NN 7/2009)[30], te na temelju ovog parametra odgovaraju dozvoljenim vrijednostima za kategoriju ekstra djevičanskog maslinovog ulja (SMK $\leq$ 0,8%), slika 18.a.



Slika 18. Usporedba prosječnih vrijednosti parametara istraživanih uzoraka ulja (a) slobodne masne kiseline (*SMK*), (b) peroksidni broj (*P*), (c) saponifikacijski broj (*SB*) i (d) jodni broj (*JB*).

Udio slobodnih masnih kiselina dogovorno se izražava kao kiselost, tj. masa u gramima slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja. Povišene vrijednosti ukupnih slobodnih masnih kiselina bitno utječu na smanjenje kvalitete ulja i njegovog roka trajanja. Slobodne masne kiseline nastaju enzimatskom ili kemijskom hidrolizom esterske veze triglicerida i kao takve imaju prooksidativan učinak i brže autooksidiraju od estera, vjerojatno zato što slobodna karboksilna skupina katalizira nastajanje slobodnih radikala razgradnjom hidroperoksida.[35] Autooksidacija se aktivira kada ulje dođe u kontakt s atmosferskim kisikom (pri postupcima proizvodnje ili tijekom skladištenja). Produkti oksidacije su hidroperoksidi masnih kiselina (primarna oksidacija). Hidroperoksidi su nestabilni spojevi koji se dalje oksidiraju do hlapljivih i nehlapljivih

komponenti, kao što su aldehidi, ketoni, alkoholi i drugi spojevi, koji daju ulju neugodan miris i okus, tj. užeglost (sekundarna oksidacija). Nastanak slobodnih masnih kiselina prethodi razgradnji ulja. Također, omjer oleinske i linolne kiseline direktno se povezuje sa stabilnošću ulja jer su višestruko nezasićene masne kiseline puno podložnije oksidacijskim promjenama. Povišene vrijednosti slobodnih masnih kiselina u ulju ponajviše su rezlutat hidrolize triglicerida tijekom ranog procesa proizvodnje, od branja do prešanja, dok su voda i biljni enzimi još uvijek u kontaktu s uljem.[36] Iz tog razloga, prešanje maslina neposredno nakon branja i odvajanje ulja od vegetacijske vode odmah nakon ekstrakcije neophodni su za održavanje niske kiselosti ulja. Dakle, kiselost ulja je dobar pokazatelj tretiranja maslina prije samog procesuiranja i duljine vremena od branja do prešanja.

Na slici 18.(b) prikazane su dobivene vrijednosti peroksidnog broja (P mmol O_2/kg) za analizirane uzorke maslinovog ulja. Vidljivo je da su dobivene vrijednosti (P)u području 4,9-8,2 mmol O_2/kg, što znači da su svi uzorci imali vrijednost peroksidnog broja u granicama za ekstra djevičansko maslinovo ulja propisane Pravilnikom (NN 7/2009)[30].

Ulja kod kojih se peroksidni broj kreće od 1 do 3 mmol O_2/kg smatraju se svježima i kvalitetnima, dok se prikladnima za ljudsku konzumaciju smatraju ulja kod kojih vrijednost peroksidnog broja ne prelazi 10 mmol O_2/kg. Peroksidni broj se smatra indikatorom početne faze oksidacije ulja jer su nastali hidroperoksidi iznimno nestabilni te se vrlo brzo razgrađuju u tzv. sekundarne produkte oksidacije (nezasićene ketone, aldehide, kiseline, epokside i dr.).[34]

Peroksidni broj je pokazatelj primarne oksidacije u ulju koja dovodi do nastanka već spomenutih peroksida i hidroperoksida masnih kiselina, koji nemaju specifičan okus i miris. Vjerojatnost raspada hidroperoksida povećana je za vrijeme skladištenja. Ovaj proces je moguće odgoditi za kraće vrijeme, jednu ili dvije godine, u visoko kvalitetnim maslinovim uljima bogatima antioksidansima. No, jednom kada je peroksid prisutan, užeglost je neizbježna. Rafiniranje je onda jedini način da se oni uklone.

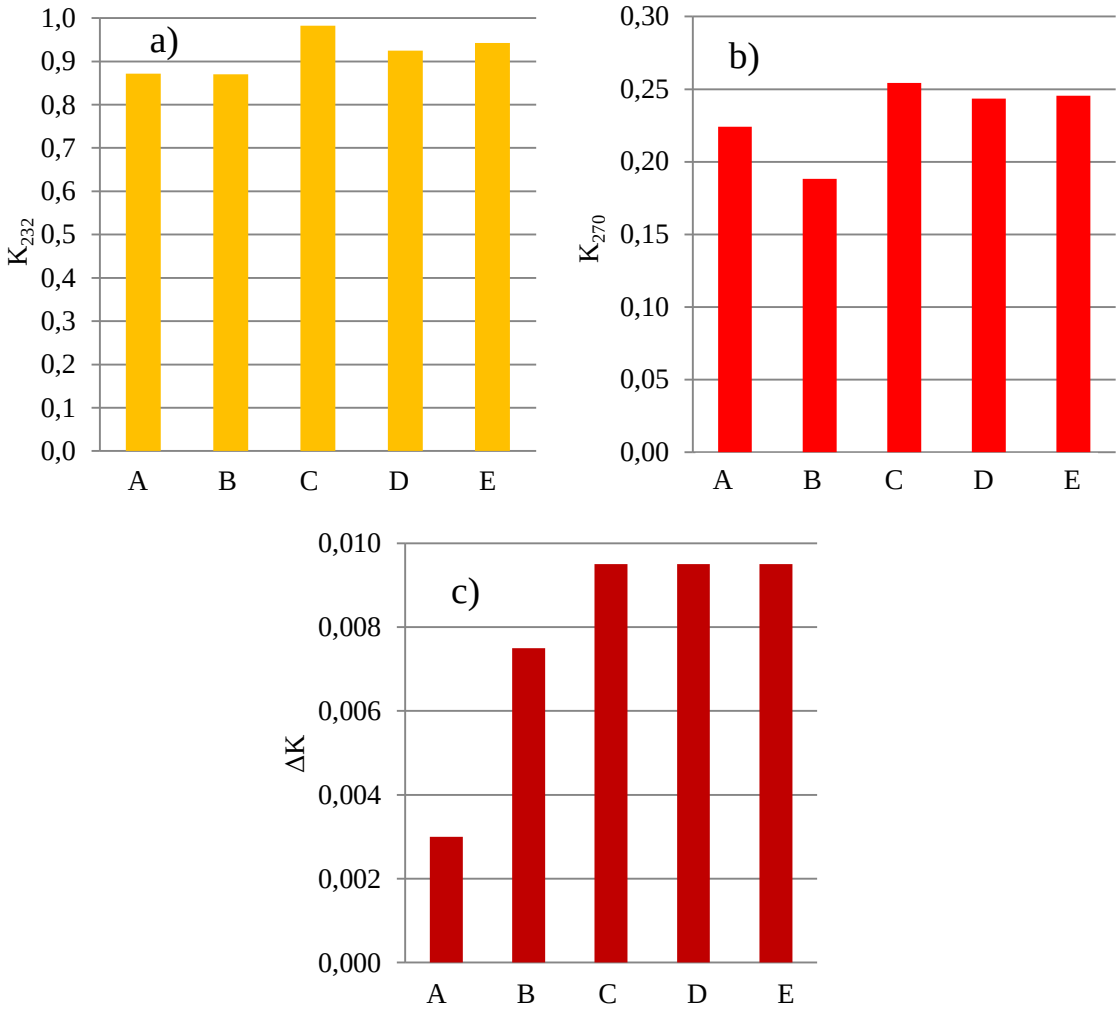
Iz dobivenih vrijednosti peroksidnog broja za sve analizirane uzorke uvjeti možemo zaključiti da su uvjeti proizvodnje ulja bili blagi i da nisu narušili antioksidacijsko djelovanje bioaktivnih komponenti koje su očuvale prvenstveno višestruko nezasićene masne kiseline od oksidacijskog kvarenja.

Saponifikacijski broj (SB) predstavlja mg KOH potrebne za osapunjenje 1 g ulja i masti. Ulja i masti koja sadrže niže molekularne masne kiseline imaju veći saponifikacijski broj i obrnuto.[38] Dobivene vrijednosti saponifikacijskog broja za analizirane uzorake

iznoseoko 188-192 mg KOH/1 g (slika 18.c), što je unutar granica propisanih Pravilnikom (NN 7/09) za kategoriju ekstra djevičansko maslinovo ulje.[30]

Povišena vrijednost jodnog broja maslinovog ulja ukazuje na njegovu osjetljivost prema oksidativnom kvarenju uslijed većeg stupnja nezasićenosti (iznad 75-95). Analizom uzoraka maslinovog ulja je utvrđeno da vrijednosti jodnog broja u analiziranim uzorcima iznose oko 71-83 g I_2/100 g, što pokazuje da uzorci odgovaraju kategoriji djevičanskog maslinovog ulja. Kod uzorka C zabilježena je znatno niža vrijednost jodnog broja u odnosu na preostale istraživane uzorke maslinovog ulja.

Spektrofotometrijskom analizom uzorka maslinovog ulja dobivaju se podaci o kvaliteti ulja s obzirom na eventualne oksidacijske promjene (enzimatske ili kemijske) te o promjenama tijekom tehnološkog procesa.



Slika 19. Usporedba prosječnih vrijednosti parametara spektrofotometrijskog ispitivanja istraživanih uzoraka ulja u ultraljubičastom području (a) koeficijent ekstinkcije pri 232 nm

(K_{232}), (b) koeficijent ekstinkcije pri 270 nm (K_{270}) i (c) odstupanje specifične ekstinkcije (ΔK).

Ovom analizom određuje se prisutnost konjugiranih diena i triena, kao specifične apsorbancije 1%-tne otopine ulja u izooktanu koja se označava s koeficijentom apsorbancije K. Specifične apsorbancije mjerene su u 1 %-tnim otopinama ulja u izooktanu u području valnih duljina 232-270 nm. Specifični koeficijenti apsorbancije mjere se pri valnoj duljini od 232 nm i 270 nm prema standardnoj metodi za maslinovo ulje.[37] Ova metoda nam daje informacije o kvaliteti, očuvanosti te promjenama u ulju uzrokovanih tehnološkim postupcima. Oksidacijom polinezasićenih masnih kiselina dolazi do stvaranja konjugiranih diena i hidroperoksida, kao primarnih produkata reakcije koji pokazuju svoj maksimum pri 232 nm, a sekundarni produkti oksidacije (konjugirani trieni, aldehidi, ketoni i dr.) na 270 nm.[34]

Sve dobivene vrijednosti specifičnih apsorbancija uzoraka maslinovih ulja odgovaraju graničnim vrijednostima Pravilnikom propisanim za djevičanska maslinova ulja[30] (slika 19.). Dobivene vrijednosti koeficijenta ekstinkcije pri valnoj duljini od 232 nm za sve analizirane uzorke (A, B, C, D i E) odgovaraju maksimalno dozvoljenoj vrijednosti za kategoriju ekstra djevičansko maslinovo ulje, gdje je pravilnikom propisana vrijednost parametra $K_{232} \leq 2{,}50$[30] (slika 19.a). Vrijednost specifične apsorbancije za uzorke A i B, na valnoj duljini 270 nm je zadovoljavajuća za kategoriju ekstra djevičanska maslinova ulja budući da je propisana vrijednost K_{270} parametra za ekstra djevičanska maslinova ulja $\leq 0{,}22$[30], slika 19.b. Kod uzoraka C, D i E izmjerena je nešto viša vrijednost K_{270} parametra, koja za uzorak D iznosi 0,24, a za uzorke C i E 0,25 (slika 19.b). Na temelju ovog parametra uzorci C, D i E odgovaraju kategoriji djevičanska maslinova ulja, gdje je pravilnikom propisana vrijednost K_{270} parametra za svrstavanje u ovu kategoriju $\leq 0{,}25$[30]. ΔK vrijednosti za sve uzorke se kreću od 0,003 do 0,010. Takva vrijednost također zadovoljava kriterije za ekstra djevičanska maslinova ulja gdje je gornja granica 0,01[30] (slika 19.c).

Dobivene vrijednosti analiziranih fizikalno-kemijskih parametara ukazuju da su svi analizirani uzorci maslinovog ulja sa područja Splitsko-dalmatinske županije izuzetne kakvoće, odnosno da odgovaraju propisanim uvjetima za ekstra djevičanska i djevičanska maslinova ulja. Na temelju ovih podataka može se zaključiti da istraživana ulja, ako su plodovi ubrani u optimalnom stupnju zrelosti, te pravovremeno prerađeni i čuvani na odgovarajući (ispravan) način, pokazuju i zadržavaju visoku kvalitetu kroz duže vrijeme.

Uvjeti proizvodnje ulja bili su blagi i nisu narušili antioksidacijsko djelovanje bioaktivnih komponenti koje su očuvale prvenstveno višestruko nezasićene masne kiseline od oksidacijskog kvarenja. Budući da sorte masline, kao ni metode prerade ploda masline nisu poznate, na temelju provedene fizikalno-kemijske analize uzoraka možemo zaključiti da je ulje dobiveno izravno iz ploda stabla masline, mehaničkim postupcima pri temperaturi prerade nižoj od 27°C u uvjetima koji nisu doveli do promjena sastojaka ulja, te bez dodataka pomoćnih sredstava kemijskog ili biokemijskog djelovanja.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara može se zaključiti slijedeće:

- Dobivene vrijednosti analiziranih fizikalno-kemijskih parametara ukazuju da su svi analizirani uzorci maslinovog ulja sa područja Splitsko-dalmatinske županije bili izuzetne kakvoće, odnosno da su odgovarali propisanim uvjetima za ekstra djevičanska i djevičanska maslinova ulja.
- Ako su plodovi ubrani u optimalnom stupnju zrelosti, te pravovremeno prerađeni i čuvani na odgovarajući (ispravan način), imaju, ali i zadržavaju svoju visoku vrijednost kroz duže vrijeme.
- Uvjeti proizvodnje ulja bili su blagi i nisu narušili antioksidacijsko djelovanje bioaktivnih komponenti koje su očuvale prvenstveno višestruko nezasićene masne kiseline od oksidacijskog kvarenja.
- Budući da sorte masline, kao ni metode prerade ploda masline nisu poznate, na temelju provedene fizikalno-kemijske analize uzoraka možemo zaključiti da je ulje dobiveno izravno iz ploda stabla masline, mehaničkim postupcima pri temperaturi prerade nižoj od 27°C u uvjetima koji nisu doveli do promjena sastojaka ulja, te bez dodataka pomoćnih sredstava kemijskog ili biokemijskog djelovanja.
- Za potpunu i ispravnu kategorizaciju ispitivanih uzoraka maslinovog ulja neophodna je kvalitetno provedena senzorska analiza, koja je nezamjenljiva u klasifikaciji ulja. Budući da u ovom radu senzorska analiza nije provedena, uzorci se ne mogu pravovaljano kategorizirati u odgovarajuće kategorije.

5. LITERATURA

1. N. Tasić, Flora mediterana sa osvrtom na maslinu, Specijalistički rad, Fakultet za mediteranske poslovne studije, Tivat, 2015.
2. A. Ivančič, Hibridizacija pomembnejših rastlinskih vrst.Univerza v Mariboru, Fakulteta za kmetijstvo, 2002.
3. G. Bartolini, R. Petruccelli, Classification, origin, diffusion and history of the olive. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2002.
4. D. Kantoci, Maslina, Glasnik Zaštite Bilja, Vol.29 No. 6, Zagreb, 2006. str.4-14.
5. URL: http://blog.dnevnik.hr/broduboci/2008/06/1625017237/stara-maslina-mlada-grlica-i-cvit-kapara.html (06.2008.)
6. URL: http://www.istria-gourmet.com/hr/gurmanski-dozivljaji/istarska-maslinova ulja/glavne-sorte-maslina/autohtone (04.2009.)
7. URL: https://www.slideshare.net/lambertobaccioni/marketing-as-evoo-production-driver2009 (10.2014.)
8. D. Ryan, K. Robards, Phenolic Compounds in Olives. Analyst, **123** (1998) 31-44.
9. K. Kiritsakis, L. Elizabeth, J. Ruben, W. Walter, Olive Oil From the Tree tothe Table, Second Edition (August 1, 1998). ISBN: 0917678427. Food & Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut 06611 USA.
10. J. Sanchez, Lipid photosynthesis in olive fruit, Prog. Lipid Res, **33**(1994) 97-104.
11. E. Fedeli, Lipids of olives. In Book: Progress on chemistry of fats and other lipids,E. Ralph, T. Holman (Eds), Pergamon Press, Paris, 1977, 15-74.
12. F. Simpson, C.O. Chichester, and R.H. Vaughn, Compounds responsible for the color of black ripe olives, J. Food Sci.,**26** (1961) 277.
13. I. Miljkovići sur., Maslina i maslinovo ulje Božji dar u Hrvata, Mavi d.o.o. Zagreb, 2011.
14. B. Škarica, I. Žužić, M. Bonifačić, Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj, Tipograf d.d., Rijeka, 1996.
15. URL: http://www.newhope.com/research-and-insights/natac-adopts-olive-through-abc-s-adopt-herb-program (29.01.2013).
16. URL: http://paicusa.hr/cms/clients/1/gallery/106_1.png (09.2010).
17. B. Zadro, S. Perica, Maslina i Maslinovo ulje A-Ž, Naklada Zadro i Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Split, 2007.

18. URL: http://paicusa.hr/hr/50/levantinka-najbolja-sorta-u-2011-godini/ (23.3.2012)
19.URL:http://iep.com.hr/wp-content/gallery/437-marija-milivoj-i kristijanivetac/ivetac_istarska-bjelica.jpg (11.2012)
20. P. Bakarić, Autohtone sorte masline poluotoka Pelješca, Alfa 2, Dubrovnik, 2005.
21. P. Bakarić, Sorte maslina Dubrovačkog primorja, Alfa 2, Dubrovnik, 2002.
22. F. Strikić, Sve o maslini u Dalmatinskom zaleđu, Maslina, časopis za maslinarstvo i uljarstvo, **29** (2009) 16-21.
23. F. Strikić, Z. Čmelik, Z. Šatović, S. Perica, Morfološka raznolikost masline (*Olea europea* L.) sorte *Oblica*, Pomologia Croatica, Vol. **13**, br. 2, (2007) 77-86.
24. F. Strikić, 2010. Poljoprivreda na području općine Runovići, Runovići, list Župe Gospe od Karmela 1, **30** (2010) 49-51.
25. A. Gugić, Prerada plodova maslina i kvaliteta djevičanskog maslinovog ulja, Glasnik Zaštite Bilja, Vol.29, No.6, Zagreb, 2006, str. 15-25.
26. URL: http://www.pz-marina.com/products.php?sub=2 (02.2008)
27. T. Ročak, Osnovne kemijske analize kakvoće istarskih maslinovih ulja, Diplomski rad, Agronomski fakultet, Zagreb, 2005.
28. URL: http://s433.photobucket.com/user/dorina_croata/media/kamenica1.jpg.html (06.2009.)
29. URL: http://www.savjetodavna.hr/savjeti/23/587/njega-i-cuvanje-maslinovog-ulja/ (10.2014.)
30. Narodne novine, 2009.Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina, NN 7/09.
31. A. Ranalli et. al, Acylglycerol and Fatty Acid Components of pulp, seed and whole olive fruit oils:their use to characterize fruit variety by chemometrics, Journal of Agriculture and Food Chemistry, **50** (2002) 3775-3779.
32. I. Ljubenkov, Interna skripta iz kolegija „Prerada Maslina“, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
33.URL:http://mne.ul-info.com/c-alkovic-senzorska-ocjena-kvaliteta-djevicanskih maslinovih-ulja/ (10.03.2015).
34. O. Koprivnjak, Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, MID d.o.o., Poreč, 2006.
35. VM. Paradiso et. al, Effects of free fatty acids on the oxidative processes in purified olive oil, Food Res Inter, **43** (2010) 1389-1394.
36. G. Lerkerer, P. Capella, La conservazione delle sostanze grasse, Manuale degli oli e dei grassi, Edizioni Tecniche Nuove, Milano, Italia, 1997, 91- 95.

37. Gazzetta ufficiale delle Comunità europee (1991), Regolamenti Cee n.2568/91 e Ce n. 656/95.
38. I. Generalić Mekinić,M.Grga, Skripta za vježbe iz kolegija “Prerada maslina”, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.