

# Uticaj kvaliteta semena na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta

Etelka B. Dimić<sup>1</sup>, Tamara Đ. Premović<sup>1</sup>, Aleksandar A. Takači<sup>1</sup>, Vesna B. Vujasinović<sup>2</sup>, Olgica F. Radočaj<sup>1</sup>, Sanja B. Dimić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

<sup>2</sup>Visoka škola za menadžment i poslovne komunikacije, Mitropolita Stratimirovića 110, 21205 Sremski Karlovci, Srbija

## Izvod

U ovom radu ispitivan je uticaj vremena skladištenja, sadržaja nečistoće i ljske u masi semena na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta. Oksidativna stabilnost ulja je analizirana primenom RSM metodologije (*Response Surface Methodology*), određivanjem produkata oksidacije izraženih preko vrednosti specifičnih apsorbancija na 232 nm za konjugovane diene i 270 nm za konjugovane triene, u svežem ulju i u ulju nakon temperiranja u uslovima Schaal–Oven testa (96 h pri 63±2 °C). Utvrđeno je da vreme skladištenja semena značajno utiče na sadržaj primarnih ( $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ) i sekundarnih ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ) produkata oksidacije, kako pre ( $b_1-p < 0,001$ ;  $b_1-p = 0,021$ ) tako i nakon zagrevanja ( $b_1-p = 0,048$ ;  $b_1-p = 0,033$ ) ulja. Prisustvo različitog sadržaja nečistoće i ljske semena u materijalu za presovanje takođe utiče na sadržaj konjugovanih diena i triena, ali njihov uticaj nije statistički značajan ni u svežem, ni u temperiranom ulju. Osim toga, izvestan efekat na vrednosti navedenih parametara kvaliteta ulja ispoljava i interakcije vremena skladištenja semena, sadržaja nečistoće i ljske, kako kod svežeg ulja tako i kod ulja nakon termičke obrade, međutim ni njihov uticaj nije statistički značajan. Dobijeni rezultati su ukazali na činjenicu da hladno presованo ulje suncokreta pri umerenim temperaturama, do 63±2 °C, pokazuje dobru oksidativnu stabilnost.

**Ključne reči:** hladno presованo ulje suncokreta, oksidativna stabilnost, specifične apsorbancije, vreme skladištenja, sadržaj nečistoće i ljske, RSM.

Dostupno na Internetu sa adresu časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Jestiva nerafinisana ulja se proizvode u malim pogonima tzv. mini-uljarama na uređajima malog ili srednjeg kapaciteta preradom sirovine iz regionalnog okruženja i primenom vrlo jednostavne tehnologije. To podrazumeva dobijanje ulja iz semena isključivo mehaničkim ceđenjem, najčešće na pužnoj presi. Po završenom presovanju ulja se dodatno precišćavaju jedino sedimentacijom i/ili filtracijom, dok naknadno poboljšanje kvaliteta ulja primenom procesa rafinacije nije dozvoljeno [1–3]. Poslednjih godina tehnološki razvoj je omogućio ekonomski opravdanu proizvodnju jestivih nerafinisanih ulja [4,5], čiji je kvalitet određen, pre svega, izborom i kvalitetom sirovine. Međutim, proizvodnja ovih ulja posebno visokog kvaliteta smatra se pravim izazovom za proizvođače [6].

Pri određivanju sveobuhvatnog kvaliteta hladno presovanih ulja veoma je važno odrediti i oksidativnu stabilnost. Naime, procesi oksidacije biljnih ulja su neizbežni i oni nastupaju određenom dinamikom prvenstveno u zavisnosti od sastava ulja i prisutva sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ove reakcije [7]. Kvarenje

## NAUČNI RAD

UDK 665.334.9:544:66

Hem. Ind. 69 (2) 175–184 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND140216032D

biljnih ulja uzrokovano oksidativnim procesima je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije nezašićenog ugljovodoničnog lanca masnih kiselina. Tokom oksidacije lipida dolazi do promene hemijskog sastava i pogoršanja senzornog i nutritivnog kvaliteta ulja.

Oksidativna stabilnost ulja predstavlja vreme za koje se ona mogu sačuvati od intenzivnog procesa autooksidacije. Poznavanje stabilnosti ili održivosti biljnih ulja je važno kako bi se moglo unapred odrediti vreme čuvanja bez bitnih promena kvaliteta [2]. Ne retko se kod presovanih ulja beleže velike razlike upravo u oksidativnoj stabilnosti, o čemu govore i rezultati ispitivanja Matt-häus i Brühl [6]. Prema njihovom mišljenju razlog za to su velika variranja u kvalitetu polaznog materijala korišćenog za proizvodnju ulja.

Na kvalitet ulja dobijenog hladnim presovanjem pored kvaliteta polazne sirovine i drugi parametri imaju značajan uticaj. Neki od mnogobrojnih faktora kvaliteta hladno presovanih ulja su: tehnološki parametri procesa prerade, vreme i uslovi čuvanja semena pre prerade, prisustvo nečistoće, kao i ljske u materijalu za presovanje i dr. [2,8].

Schaal–Oven test je jedna od najjednostavnijih metoda ispitivanja oksidativnih promena ulja, čiji su uslovi najpribližniji realnim uslovima njihovog čuvanja [9,10]. Međutim, u novijoj literaturi se ipak retko nalaze rezultati koji se odnose na praćenje promena prime-

Prepiska: E.B. Dimić, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad Srbija.

E-pošta: edimic@uns.ac.rs

Rad primljen: 16. februar, 2014

Rad prihvaćen: 7. april, 2014

nom Schaal-Oven testa kod hladno presovanih ulja suncokreta, iako postoji veliko opravdanje za to, budući da se ova ulja pretežno konzumiraju kao salatna ulja ili komponente određenih jela, koja nisu topotno obrađena.

Oksidativni kvalitet je veoma važan segment proizvođačkog, ali i potrošačkog kvaliteta ulja, budući da utiče i na druge parametre, kao što su senzorni, nutritivni i hemijski kvalitet. S obzirom na to da hladno presovana ulja suncokreta spadaju u najrasprostranjenija semenska ulja na domaćem i inostranom tržištu, u ovom radu je analiziran pojedinačan i istovremeni uticaj dužine skladištenja semena, sadržaja nečistoće i sadržaja ljske prisutnih u masi semena na oksidativnu stabilnost ulja dobijenih presovanjem na pužnoj presi. Oksidativne promene su ispitivane na osnovu koncentracije primarnih i sekundarnih proizvoda oksidacije izraženih preko vrednosti apsorbancija ulja u UV oblasti spektra pri talasnoj dužini od 232 i 270 nm.

## EKSPERIMENTALNI DEO

### Materijal

Za pripremanje uzorka ulja korišćeno je seme suncokreta (*Helianthus annuus* L.) domaćeg hibrida CEPKO, čiji je sadržaj ulja iznosio  $40,9 \pm 0,26\%$ , sa dominantnom linolnom (55,61%) masnom kiselinom u sastavu ulja. Seme suncokreta je bilo proizvedeno u masovnoj proizvodnji na sirovinskom području za uzgoj suncokreta u AP Vojvodina i pre presovanja skladišteno

je u silo čeliji kapaciteta 14 tona pod uslovima niske temperature i dobre ventilacije tokom 0, 6 i 12 meseci.

### Priprema materijala za presovanje i proces presovanja

Uzorci hladno presovanog ulja su proizvedeni na tradicionalan način u pogonu mini-uljare na opremi koja obuhvata čistilicu, ljuštilicu i pužnu presu. Ljuštenje semena je izvršeno na ljuštilici sa uklanjanjem ljske strujom vazduha i gravitacijom. Rezultujuća mešavina ljske, jezgra i neoljuštenog semena je razdvojena, ljska je uklonjena strujom vazduha, dok je oljušteno jezgro odvojeno od neoljuštenog i slomljenog semena gravitacijom.

Ulja su proizvedena presovanjem oljuštenih jezgara, nakon različitog vremena skladištenja semena, sa dodatkom određenog sadržaja nečistoće i ljske prema eksperimentalnom dizajnu (tabela 1).

Nečistoća koja je korišćena u eksperimentima je pretežno sadržala materije organskog porekla, uobičajeno prisutne u masi semena posle žetve (sivi delovi različitih biljaka, stablo, list, razna semena i dr.).

Uzorci su presovani korišćenjem svaki put po 5 kg pripremljenog materijala. Presovanje je obavljeno na pužnoj presi ("Anton Fries", Nemačka), kapaciteta  $6-9 \text{ kg h}^{-1}$ , i brzinom obrtaja puža  $30-45 \text{ o/min}$ . Temperatura ulja na izlazu iz prese iznosila je  $50-60^\circ\text{C}$ . Ispresovana ulja su držana na sobnoj temperaturi ( $20-25^\circ\text{C}$ ) u toku 24 časa radi sedimentacije rezidua, potom je gornji sloj dekantiran i filtriran kroz laboratorijski filter papir. Uzorci ulja su do analiza čuvani u tamnim staklenim bocama u frižideru pri temperaturi od  $4^\circ\text{C}$ .

**Tabela 1.** Stvarne i kodirane vrednosti nezavisno promenljivih u eksperimentalnom dizajnu i rezultati specifičnih apsorbancija svežih uzoraka hladno presovanih ulja suncokreta; rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja  $\pm SD$ ; različita mala slova u kolonama ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika ( $p < 0,05$ )

**Table 1.** Actual and coded values of variables in the experimental design with the response values (specific absorbance of the fresh and heated cold-pressed sunflower oil samples)

Oznaka uzorka	Vreme skladištenja, mesec		Sadržaj nečistoće, %		Sadržaj ljske, %		$Y_1$ $A^{1\%}_{232\text{nm}}$	$Y_2$ $A^{1\%}_{270\text{nm}}$
	A	B	A	B	A	B		
1	0	-1	0	-1	16	0	$0,96 \pm 0,05^{\text{aaa}}$	$0,16 \pm 0,02^{\text{aaa}}$
2	0	-1	5	0	0	-1	$0,92 \pm 0,03^{\text{aba}}$	$0,16 \pm 0,01^{\text{aaa}}$
3	0	-1	5	0	32	+1	$0,73 \pm 0,03^{\text{aba}}$	$0,20 \pm 0,02^{\text{aaa}}$
4	0	-1	10	+1	16	0	$0,68 \pm 0,04^{\text{aab}}$	$0,24 \pm 0,03^{\text{aaa}}$
5 <sup>a</sup>	0	-	0	-	0	-	$0,77 \pm 0,02^{\text{aaa}}$	$0,14 \pm 0,01^{\text{aaa}}$
6	6	0	0	-1	0	-1	$2,61 \pm 0,00^{\text{aba}}$	$0,34 \pm 0,00^{\text{baa}}$
7	6	0	0	-1	32	+1	$2,54 \pm 0,01^{\text{aba}}$	$0,41 \pm 0,00^{\text{baa}}$
8	6	0	5	0	16	0	$2,53 \pm 0,00^{\text{ab}}$	$0,39 \pm 0,00^{\text{baa}}$
9	6	0	10	+1	0	-1	$2,23 \pm 0,00^{\text{aba}}$	$0,23 \pm 0,00^{\text{baa}}$
10	6	0	10	+1	32	+1	$1,81 \pm 0,00^{\text{ab}}$	$0,21 \pm 0,00^{\text{baa}}$
11	12	+1	0	-1	16	0	$1,32 \pm 0,02^{\text{aba}}$	$0,29 \pm 0,02^{\text{baa}}$
12	12	+1	5	0	0	-1	$1,36 \pm 0,02^{\text{aba}}$	$0,27 \pm 0,04^{\text{baa}}$
13	12	+1	5	0	32	+1	$0,65 \pm 0,01^{\text{ab}}$	$0,35 \pm 0,01^{\text{baa}}$
14	12	+1	10	+1	16	0	$1,43 \pm 0,03^{\text{ab}}$	$0,38 \pm 0,03^{\text{baa}}$
15 <sup>a</sup>	12	-	10	-	32	-	$1,12 \pm 0,03^{\text{ab}}$	$0,42 \pm 0,02^{\text{baa}}$

<sup>a</sup>Uzorci ulja koji su dodati u istraživanja, A – stvarna vrednost, B – kodirana vrednost

## Metode

Uvid u oksidativnu stabilnost ulja dobijen je na bazi apsorbancija svežih ulja, odnosno, ulja nakon temperiranja u uslovima Schaal–Oven testa (50 ml ulja u otvorenoj staklenoj posudi zagrevano je 96 h pri temperaturi od  $63 \pm 2$  °C) [11]. Metoda se sastoji u spektrofotometrijskom određivanju apsorbancije rastvora ulja u cikloheksanu u kiveti prečnika 1 cm pri talasnim dužinama od 232 i 270 nm i izračunavanju apsorbancije za koncentraciju od 1 g ulja u 100 ml rastvora,  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  i  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Iz odnosa ove dve vrednosti izračunata je  $R$ -vrednost, koja se smatra pouzdanim pokazateljem kvaliteta nerafinisanih ulja [12]:

$$R\text{-vrednost} = A_{232\text{nm}}^{1\%}/A_{270\text{nm}}^{1\%}$$

## Eksperimentalni dizajn i statistička analiza

RSM metoda je primenjena da bi se ispitao uticaj sastava materijala za presovanje na oksidativnu stabilnost uzorka ulja. Nezavisno promenljivi faktori bili su: vreme skladištenja, sadržaj nečistoće i sadržaj ljeske. Primenjen je trofaktorski plan eksperimenta na tri nivoa po Box–Behnken dizajnu (BBD) ( $\alpha = 3$ ) [13] koji predviđa 13 nezavisnih merenja. Stvarne i kodirane vrednosti prediktora su prikazane u tabeli 1, za sve uzorce, izuzev za uzorak broj 5 i 15, koji nisu bili obuhvaćeni BBD dizajnom. To su ulja koja su, prema nepublikovanim rezultatima naših prethodnih istraživanja, dodata u ova istraživanja, budući da imaju minimalne (uzorak broj 5) i maksimalne vrednosti (uzorak broj 15) ispitivanih nezavisno promenljivih. Zavisno promenljive su bile vrednosti specifičnih apsorbancija na 232 i 270 nm kao odzvi modela, i to u svežim uljima, kao i u uljima nakon temperiranja u uslovima Schaal–Oven testa. RSM metoda je primenjena na eksperimentalno dobijenim rezultatima primenom komercijalnog statističkog paketa Statistica 12. Eksperimentalno dobijeni podaci su predstavljeni kao model jednačine drugog stepena na bazi matematičkog modela, koji je prikazan jednačinom (1):

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (1)$$

gde je:  $Y_i$  odziv;  $X_1$  vreme skladištenja semena (mesec);  $X_2$  sadržaj nečistoće (%);  $X_3$  sadržaj ljeske (%); a  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{33}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  i  $b_{23}$  su regresioni koeficijenti.

Višestruka regresiona analiza je sprovedena primenom istog softvera koji je korišćen i za eksperimentalni dizajn. Podaci su predstavljeni u obliku srednje vrednosti  $\pm$  standardna devijacija (SD). Statistička značajnost koeficijenata u regresionoj jednačini je ispitivana pomoću analize varianse, ANOVA metode ( $p < 0,05$ ), za svaki odziv. Za dodatnu proveru modela korišćen je koeficijent determinacije ( $R^2$ ). Jednofaktorijska analiza varianse (ANOVA) i Tukey test primenjeni su radi određivanja statistički značajne razlike između rezultata ( $p <$

$< 0,05$ ). Trodimenzionalni grafici odzivnih površina su korišćeni da bi se objasnio efekat nezavisno promenljivih prediktora ( $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$ ) na vrednosti odzivnih varijabli ( $Y_1$ – $Y_4$ ).

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Uticaj vremena skladištenja, sadržaja nečistoće i ljeske semena na oksidativnu stabilnost svežih uzoraka hladno presovanih ulja suncokreta

Eksperimentalni dizajn, kao i vrednosti specifičnih apsorbancija,  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  i  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ , dobijeni analizom sveže proizvedenih uzoraka ulja prikazani su u tabeli 1.

Kako specifične apsorbancije ukazuju na oksidativne promene na nezasićenim masnim kiselinama, cilj primjenjenog modela je bio postizanje njihovih minimalnih vrednosti. Redukovan regresioni model predstavljen u jednačini (2) i (3) omogućava predviđanje uticaja nezavisno promenljivih faktora na vrednosti specifičnih apsorbancija,  $Y_1$  na 232 nm i  $Y_2$  na 270 nm:

$$Y_1 = 0,951 + 0,492X_1 - 0,038X_1^2 - 0,072X_2 + 0,003X_2^2 + 0,023X_3 - 0,001X_3^2 + 0,004X_1X_2 - 0,001X_1X_3 \quad (2)$$

$$Y_2 = 0,180 + 0,029X_1 - 0,002X_1^2 + 0,009X_2 - 0,002X_2^2 + 0,004X_3 + 0,001X_1X_2 \quad (3)$$

Primenjenim regresionim modelom za predviđanje vrednosti  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  može se objasniti 96% postignutih rezultata, dok se primjenjenim modelom za predviđanje vrednosti  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$  objašnjava 91% postignutih rezultata (tabela 2).

$F$ -vrednost, koja iznosi 13,44 sa ukupnim  $p = 0,005$ , ukazuje da je primjenjeni model odgovarajući i da obezbeđuje dobro slaganje između predviđenih i postignutih vrednosti sadržaja primarnih produkata oksidacije, izraženih apsorbancijom na 232 nm.  $F$ -vrednost, od 5,40 sa vrednošću  $p = 0,039$ , ukazuje da je model primjenjen kod sekundarnih produkata oksidacije, izraženih apsorbancijom na 270 nm, takođe odgovarajući (tabela 2). Potvrda efikasnosti primjenjenog modela su i predviđene vrednosti ispitivanih parametara kvaliteta, koje u odnosu na izmerene vrednosti najmanje odstupaju u uzorku 12 (odstupanje iznosi 0,003) za  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ , odnosno, u uzorku 11 (odstupanje iznosi 0,019) za  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Rezultati sprovedenih istraživanja su pokazali da vreme skladištenja semena ima veoma značajan linearan i kvadratni uticaj na sadržaj primarnih produkata oksidacije ( $b_1 - p < 0,001$ ,  $b_{11} - p < 0,001$ , tabela 2), i značajan uticaj na sadržaj sekundarnih produkata oksidacije u ispitivanom ulju ( $b_1 - p = 0,021$ ,  $b_{11} - p = 0,016$ , tabela 2). Rezultati istraživanja Dimić i sar. [14] takođe potvrđuju značaj vremena skladištenja semena suncokreta na vrednosti specifičnih apsorbancija u UV oblasti spektra u ulju dobijenom postupkom presovanja na pužnoj presi. Isti autori su naveli da se produženjem vremena skladištenja semena (stan-

*Tabela 2. Značajnost regresionog modela (F-vrednost i koeficijenti regresije) i efekat procesnih varijabli na oksidativnu stabilnost svežih uzoraka hladno presovanih ulja suncokreta;  $b_1, b_2, b_3$  – linearni regresioni koeficijenti;  $b_{12}, b_{13}, b_{23}$  – interakcioni regresioni koeficijenti;  $b_{11}, b_{22}, b_{33}$  – kvadratni regresioni koeficijenti;  $R^2$  – regresioni koeficijent modela*

*Table 2. The significance of the regression model (F-values and regression coefficients) and effects of the process variables on oxidative stability of fresh cold-pressed sunflower oils*

Koeficijenti regresije	$Y_1$ $A^{1\%}_{232\text{nm}}$	Verovatnoća ( $p$ -vrednost <sup>a</sup> )	$Y_2$ $A^{1\%}_{270\text{nm}}$	Verovatnoća ( $p$ -vrednost <sup>a</sup> )
$b_0$	0,951	0,005	0,180	0,004
$b_1$	0,492	<0,001	0,029	0,021
$b_2$	-0,072	0,590	0,009	0,429
$b_3$	0,023	0,293	0,004	0,515
$b_{12}$	0,004	0,352	0,001	0,634
$b_{13}$	-0,001	0,427	–	–
$b_{23}$	–	–	–	–
$b_{11}$	-0,038	<0,001	-0,002	0,016
$b_{22}$	0,003	0,965	-0,002	0,498
$b_{33}$	-0,001	0,326	–	0,664
F-vrednost modela	13,44	–	5,40	–
p-vrednost modela	0,005	–	0,039	–
$R^2$	0,96	–	0,91	–

<sup>a</sup>Značajnost od  $p < 0,05$

dardnog linolnog tipa) sa 3 na 12 meseci, održivost ulja smanjila za 9%, tj. da se sadržaj primarnih produkata oksidacije ulja povećao sa 2,10 na 2,30, a sekundarnih produkata oksidacije sa 0,22 na 0,34. Pri tome se  $R$ -vrednost ulja smanjila sa 9,55 na 6,77. U ulju oleinskog tipa takođe je uočeno smanjenje održivosti, odnosno povećanje sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, koje je čak bilo većeg intenziteta nego kod ulja linolnog tipa, budući da je iznosilo oko 20 do 35%.

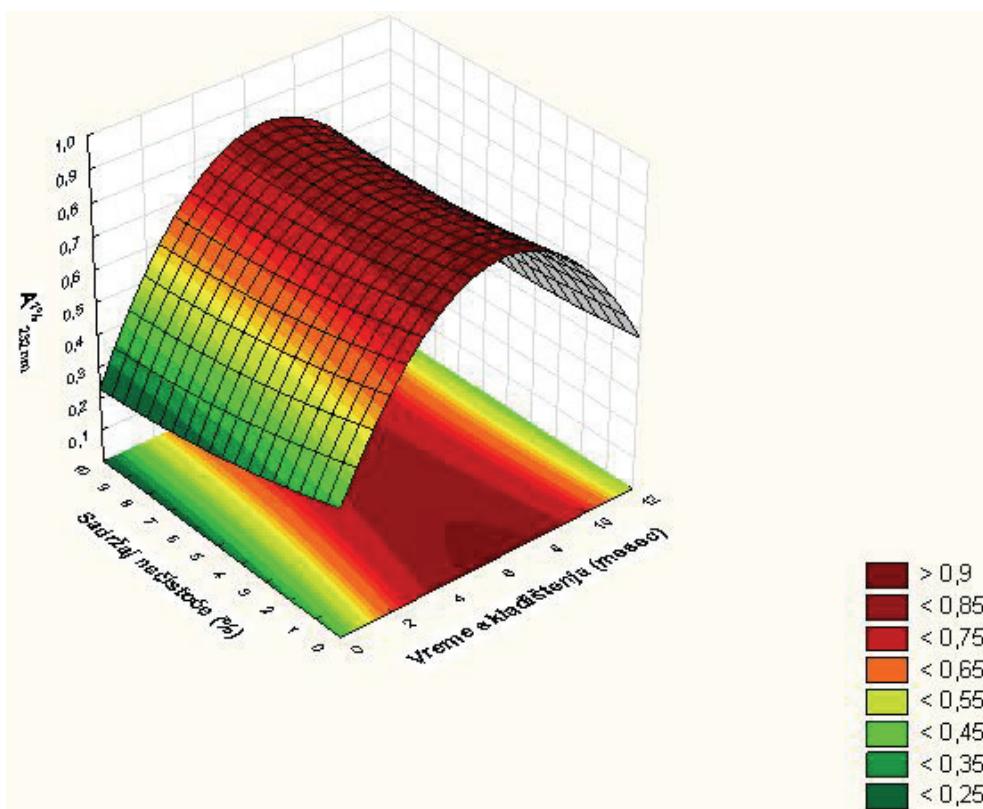
Poznato je da se prisustvo nečistoće i ljske semena nepovoljno odražava na kvalitet ulja, budući da može prouzrokovati povećanje sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije [2]. U literaturi se, međutim, sreću različita mišljenja o uticaju prisutne ljske semena. Tako, Subramaniam i sar. [15] navode da ljuštenje semena suncokreta utiče na smanjenje vrednosti specifičnih apsorbancija presovanog ulja na 232 i 270 nm, za oko 7 puta, sa 30,8 na 4,30 ( $A^{1\%}_{232\text{nm}}$ ) i sa 1,60 na 0,225 ( $A^{1\%}_{270\text{nm}}$ ). Rezultati Šmit i sar. [16] ukazuju da i delimično ljuštenje semena suncokreta takođe dovodi do smanjenja vrednosti apsorbancija na 232 i 270 nm, kao i povećanje  $R$ -vrednosti u proizvedenom hladno presovanom ulju (sa 6,34 na 7,40). Međutim, rezultati naših istraživanja pokazuju da dodata nečistoća i ljska u materijalu za presovanje, iako je bilo za očekivati, ne ispoljavaju značajan uticaj na vrednosti ovih specifičnih apsorbancija u ispitivanom ulju. Vrednosti  $p$ , prikazane u tabeli 2, ukazuju da ni međusobne interakcije ispitivanih varijabli takođe nemaju značajan uticaj na oksidativnu stabilnost ulja (slike 1–3).

Vrednosti specifičnih apsorbancija sveže presovanih uzoraka ulja na 232 nm- $Y_1$  kreću se u opsegu od  $0,65 \pm 0,01$  (uzorak 13) do  $2,61 \pm 0,00$  (uzorak 6), dok su

rezultati specifičnih apsorbancija na 270 nm- $Y_2$  u granicama od  $0,14 \pm 0,01$  (uzorak 5) do  $0,42 \pm 0,02$  (uzorak 15, tabela 1).  $R$ -vrednosti u analiziranom sveže proizvedenom ulju nalaze se u intervalu od  $1,86 \pm 0,03$  (uzorak 13) do  $9,66 \pm 0,03$  (uzorak 9).

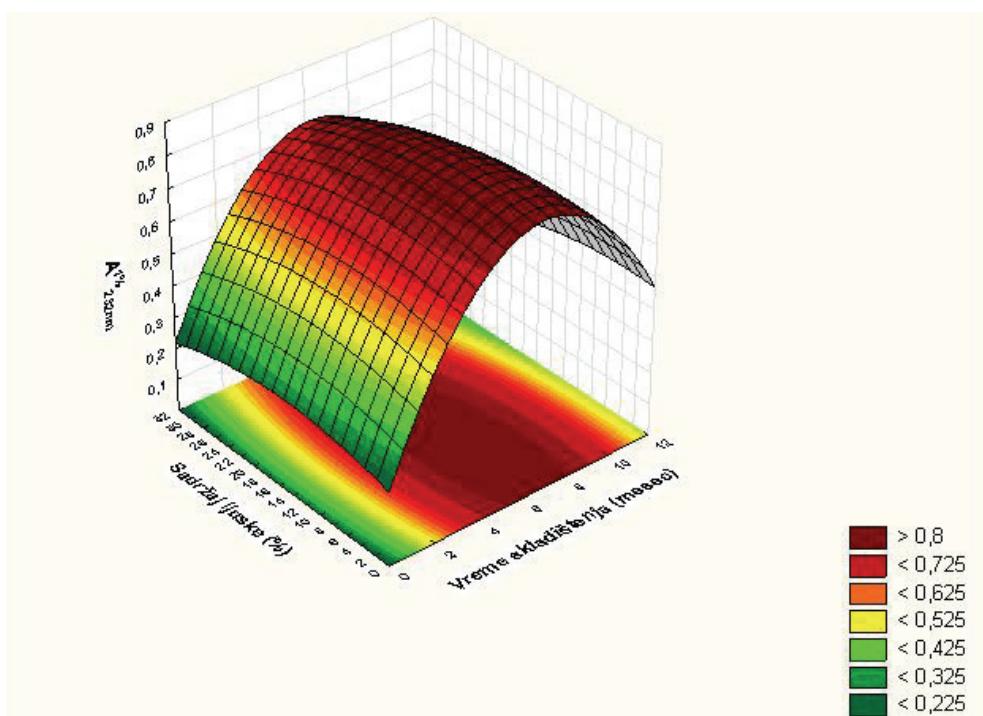
Zakonskim propisima vrednosti specifičnih apsorbancija nisu uključene u kriterijume kvaliteta, ali se smatra da nerafinisano ulje suncokreta dobrog kvaliteta treba da ima vrednost  $A^{1\%}_{270\text{nm}}$  manju od 0,5 [17]. Ispitivana ulja su, prema vrednosti ovog parametra kvaliteta, ulja dobre oksidativne stabilnosti. Svega dva uzorka imaju vrednosti veće od 0,40 i to, uzorak 15 ( $0,42 \pm 0,02$ ) i uzorak 7 ( $0,41 \pm 0,00$ ). Razlog ovome je činjenica da je skladišteno očišćeno seme, a nečistoće su dodate u semenu masu neposredno pre presovanja. Grupa autora, Martin-Polville i sar. [7], su za ulje suncokreta linolnog tipa objavili vrednost od 0,46, a za ulje oleinskog tipa 0,42.

Dobijene vrednosti ispitivanih parametara su u skladu sa podacima iz literature za hladno ceđena ulja suncokreta sa domaćeg tržišta [2]. Za hladno ceđena ulja sa inostranog tržišta utvrđeno je da vrednosti apsorbancija na 232 nm variraju u opsegu od 0,92 do 0,99, a na 270 nm, od 0,08 do 0,1, dok su  $R$ -vrednosti u opsegu od 9,70 do 11,50 [18,19]. U hladno presovanom ulju oleinskog tipa sadržaj primarnih i sekundarnih produkta oksidacije iznosi,  $1,94$  ( $A^{1\%}_{232\text{nm}}$ ) i  $0,16$  ( $A^{1\%}_{270\text{nm}}$ ), a  $R$ -vrednost iznosi 12 [10]. U rafinisanom suncokretovom ulju specifične apsorbancije na 232 nm imaju vrednost od 1,28 do 1,52, na 270 nm, od 0,26 do 1,35, dok je  $R$ -vrednost u intervalu od 1,05 do 4,97 [20]. U nerafinisanom ulju, ekstrahovanom heksanom,  $A^{1\%}_{232\text{nm}}$  iznosi 3,28,  $A^{1\%}_{270\text{nm}}$ , 0,82, a  $R$ -vrednost 4 [21].



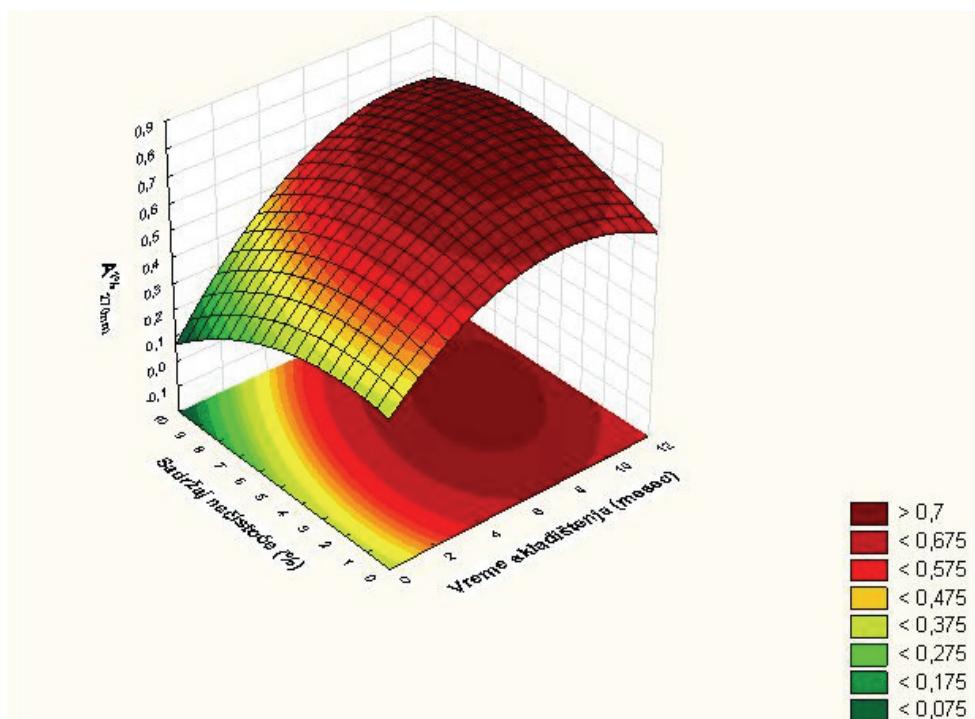
Slika 1. Odzivna površina vrednosti specifičnih apsorbancija na  $232\text{ nm}$  ( $A^{1\%}_{232nm}$ ) hladno presovanih ulja suncokreta u zavisnosti od vremena skladištenja i sadržaja nečistoće.

Figure 1. Response surface for the specific absorbance of the cold-pressed sunflower oil samples in relation to the storage time and the impurities content measured at  $232\text{ nm}$  ( $A^{1\%}_{232nm}$ ).



Slika 2. Odzivna površina vrednosti specifičnih apsorbancija na  $232\text{ nm}$  ( $A^{1\%}_{232nm}$ ) hladno presovanih ulja suncokreta u zavisnosti od vremena skladištenja i sadržaja ljušte.

Figure 2. Response surface for the specific absorbance of the cold-pressed sunflower oil samples in relation to the storage time and the husk content measured at  $232\text{ nm}$  ( $A^{1\%}_{232nm}$ ).



Slika 3. Odzivna površina vrednosti specifičnih apsorbancija na 270 nm ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ) hladno presovanih ulja suncokreta u zavisnosti od vremena skladištenja i sadržaja nečistoće.

Figure 3. Response surface diagram for specific absorbance of the cold-pressed sunflower oil samples in relation to the storage time and the impurities content measured at 270 nm ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ).

Prema literaturnim podacima vrednosti  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ,  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$  i  $R$ -vrednost (respektivno) za različite vrste hladno presovanih ulja su sledeće: maslinovo ulje 4,21; 0,37; 11,38 [10], laneno ulje 1,47–3,10; 0,34–0,56; 3,97–6,59 [2], orahovo ulje 1,04–1,21; 0,05–0,07; 17,3–20,8 [22] i tikvino ulje 1,96–4,11; 0,12–0,54; 8,23–13,46 [23]. Po rezultatima Pawlowicz i sar. [24] vrednosti apsorbancija  $A_{1\text{cm}}^{1\%}$  pri 232 nm kod hladno presovanog repičinog ulja različitih sorti su se kretale od 0,19 do 2,08, a  $A_{1\text{cm}}^{1\%}$  pri 268 nm od 0,05 do 0,3.

#### Uticaj vremena skladištenja semena, sadržaja nečistoće i ljske na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta pri uslovima Schaal–Oven testa

Određivanje oksidativne stabilnosti Schaal–Oven testom je sprovedeno temperiranjem ulja pri 63 °C u kontaktu sa vazduhom, u periodu od 4 dana. Nakon isteka ovog vremena u ulju su utvrđene oksidativne promene određivanjem vrednosti specifičnih apsorbancija pri talasnim dužinama 232 i 270 nm. Rezultati su prikazani u tabeli 3, a značajnost regresionog modela ( $F$ -vrednost) i efekat procesnih varijabli na oksidativnu stabilnost uzorka ulja pri uslovima Schaal–Oven testa su dati u tabeli 4.

Cilj primjenjenog modela je i u ovom slučaju bio postizanje minimalnih vrednosti specifičnih apsorbancija temperiranog ulja. Analiza varianse pokazuje da je pri-

menjeni regresioni model odgovarajući, sa vrednostima,  $F = 5,55$ ,  $R^2 = 0,94$  i  $p = 0,048$  za apsorbanciju  $Y_3 - A_{232\text{nm}}^{1\%}$ , odnosno sa vrednostima,  $F = 5,76$ ,  $R^2 = 0,95$  i  $p = 0,034$  za apsorbanciju  $Y_4 - A_{270\text{nm}}^{1\%}$  (tabela 4). Zavisnost između ispitivanih nezavisno promenljivih faktora i vrednosti specifičnih apsorbancija može se opisati jednačinama (4) i (5), koje slede:

$$\begin{aligned} Y_3 = & 1,996 + 0,177X_1 - 0,007X_1^2 + 0,044X_2 - \\ & - 0,002X_2^2 - 0,056X_3 + 0,001X_3^2 - 0,009X_1X_2 + \\ & + 0,003X_1X_3 + 0,001X_2X_3 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Y_4 = & 0,172 + 0,028X_1 - 0,001X_1^2 + 0,001X_2 + \\ & + 0,001X_2^2 - 0,001X_3 + 1,218X_3^2 - 0,001X_1X_2 + \\ & + 0,0002X_1X_3 - 8,758X_2X_3 \end{aligned} \quad (5)$$

Potvrda efikasnosti primjenjenog matematičkog modela su i predviđene vrednosti ispitivanih parametara, koje u odnosu na izmerene vrednosti najmanje odstupaju u uzorcima ulja oznake 11, za  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  (odstupanje iznosi 0,037) i uzorka ulja oznake 14, za  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$  (odstupanje iznosi 0,002).

Utvrđeno je da linearan efekat dodate nečistoće, za razliku od linearog efekta ljske semena, doprinosi povećanju vrednosti specifičnih apsorbancija  $Y_3$  i  $Y_4$ . Međutim, prisustvo različitog sadržaja nečistoće i ljske semena u materijalu za presovanje nema značajan uticaj na sadržaj konjugovanih diena i triena u ulju nakon zagrevanja, što je takođe bio slučaj i u svežim uzorcima

*Tabela 3. Stvarne i kodirane vrednosti nezavisno promenljivih u eksperimentalnom dizajnu i rezultati specifičnih apsorbancija uzo-raka hladno presovanih ulja suncokreta u uslovima Schaal–Oven testa; rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja  $\pm SD$ ; različita mala slova u kolonama ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika ( $p < 0,05$ )*

*Table 3. Actual and coded values of variables in the experimental design with the response values (specific absorbance of the cold-pressed sunflower oil samples under the Schaal–Oven's test conditions)*

Oznaka uzorka	Vreme skladištenja, mesec		Sadržaj nečistoća, %		Sadržaj ljske, %		$Y_3$ $A^{1\%}_{232nm}$	$Y_4$ $A^{1\%}_{270nm}$
	A	B	A	B	A	B		
1	0	-1	0	-1	16	0	$1,55 \pm 0,05^{\text{aaa}}$	$0,15 \pm 0,01^{\text{aaa}}$
2	0	-1	5	0	0	-1	$2,02 \pm 0,08^{\text{aaa}}$	$0,23 \pm 0,01^{\text{aaa}}$
3	0	-1	5	0	32	+1	$0,98 \pm 0,08^{\text{aaa}}$	$0,19 \pm 0,02^{\text{aaa}}$
4	0	-1	10	+1	16	0	$1,64 \pm 0,05^{\text{aaa}}$	$0,27 \pm 0,01^{\text{aba}}$
5 <sup>a</sup>	0	-	0	-	0	-	$2,08 \pm 0,10^{\text{aaa}}$	$0,14 \pm 0,01^{\text{aaa}}$
6	6	0	0	-1	0	-1	$2,50 \pm 0,00^{\text{baa}}$	$0,32 \pm 0,00^{\text{baa}}$
7	6	0	0	-1	32	+1	$2,45 \pm 0,00^{\text{baa}}$	$0,35 \pm 0,00^{\text{baa}}$
8	6	0	5	0	16	0	$2,42 \pm 0,00^{\text{baa}}$	$0,32 \pm 0,00^{\text{baa}}$
9	6	0	10	+1	0	-1	$2,49 \pm 0,00^{\text{baa}}$	$0,36 \pm 0,00^{\text{bba}}$
10	6	0	10	+1	32	+1	$2,39 \pm 0,00^{\text{baa}}$	$0,34 \pm 0,00^{\text{bba}}$
11	12	+1	0	-1	16	0	$2,97 \pm 0,01^{\text{baa}}$	$0,35 \pm 0,01^{\text{baa}}$
12	12	+1	5	0	0	-1	$3,01 \pm 0,02^{\text{baa}}$	$0,32 \pm 0,01^{\text{baa}}$
13	12	+1	5	0	32	+1	$3,03 \pm 0,02^{\text{baa}}$	$0,34 \pm 0,01^{\text{baa}}$
14	12	+1	10	+1	16	0	$1,80 \pm 0,04^{\text{baa}}$	$0,40 \pm 0,03^{\text{bba}}$
15 <sup>a</sup>	12	-	10	-	32	-	$2,68 \pm 0,01^{\text{baa}}$	$0,48 \pm 0,02^{\text{bba}}$

<sup>a</sup>Uzorci ulja koji su dodati u istraživanja, A – stvarna vrednost, B – kodirana vrednost

*Tabela 4. Značajnost regresionog modela (F-vrednost) i efekat procesnih varijabli na oksidativnu stabilnost uzoraka hladno presovanih ulja suncokreta pri uslovima Schaal–Oven testa;  $b_1, b_2, b_3$  – linearni regresioni koeficijenti;  $b_{12}, b_{13}, b_{23}$  – interakcioni regresioni koeficijenti;  $b_{11}, b_{22}, b_{33}$  – kvadratni regresioni koeficijenti;  $R^2$  – regresioni koeficijent modela*

*Table 4. The significance of the regression model (F-values and regression coefficients) and effects of the process variables on oxidative stability of the cold-pressed sunflower oil samples under the Schaal–Oven's test conditions*

Koeficijenti regresije	$Y_3$ $A^{1\%}_{232nm}$	Verovatnoća (p-vrednost <sup>a</sup> )	$Y_4$ $A^{1\%}_{270nm}$	Verovatnoća (p-vrednost <sup>a</sup> )
$b_0$	1,996	<0,001	0,172	0,004
$b_1$	0,177	0,048	0,028	0,033
$b_2$	0,044	0,619	0,001	0,965
$b_3$	-0,056	0,083	-0,001	0,862
$b_{12}$	-0,009	0,134	-0,001	0,548
$b_{13}$	0,003	0,099	0,0002	0,397
$b_{23}$	0,001	0,833	-8,758	0,755
$b_{11}$	-0,007	0,258	-0,001	0,159
$b_{22}$	-0,002	0,771	0,001	0,394
$b_{33}$	0,001	0,351	1,218	0,917
F-vrednost modela	5,55	–	5,76	–
p-vrednost modela	0,048	–	0,034	–
$R^2$	0,94	–	0,95	–

<sup>a</sup>Značajnost od  $p < 0,05$

ulja (bez zagrevanja). Interakcije vremena skladištenja semena, sadržaja nečistoće i ljske, takođe ne ispoljavaju značajan efekat na vrednosti ovih parametara kvaliteta ulja (tabela 4).

Za razliku od faktora kvadrata vremena skladištenja, čiji uticaj na vrednosti  $A^{1\%}_{232nm}$  i  $A^{1\%}_{270nm}$  ulja nije bio značajan, linearan je efekat vremena skladištenja semena

značajno doprinosi povećanju vrednosti ovih parametara ( $b_1-p = 0,048$ ,  $b_1-p = 0,033$ , tabela 4).

Vrednosti specifičnih apsorbancija na 232 nm u ulju nakon temperiranja kreću se u opsegu od  $0,98 \pm 0,08$  (uzorak 3) do  $3,03 \pm 0,02$  (uzorak 13), dok na 270 nm iznose od  $0,14 \pm 0,01$  (uzorak 5) do  $0,48 \pm 0,02$  (uzorak 15, tabela 3). R-vrednosti variraju u intervalu od

$4,55 \pm 0,21$  (uzorak 14) do  $14,78 \pm 0,05$  (uzorak 5). Prema podacima Romanić i Dimić [25],  $R$ -vrednost rafinisanog ulja suncokreta, temperiranog pri istim uslovima, je daleko manja i iznosi 2,72.

Upoređujući rezultate Schaal–Oven testa (tabela 3) u odnosu na sveže proizvedena ulja (tabela 1) može se konstatovati da zagrevanje ulja pri  $63 \pm 2$  °C u toku 96 h uzrokuje izvesne oksidativne promene, što se manifestuje povećanjem sadržaja konjugovanih diena ( $Y_3$ ) i triena ( $Y_4$ ) u odnosu na njihove početne vrednosti ( $Y_1$  i  $Y_2$ ). Najveće povećanje sadržaja konjugovanih diena- $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  se uočava kod ulja proizvedenih iz semena skladištenog 12 meseci, dok su promene kod ulja proizvedenih iz semena skladištenog do 6 meseci (66,67% uzorka) bile neznatne. Ova činjenica potvrđuje negativan uticaj dužeg vremena skladištenja semena pre prerade na oksidativnu stabilnost ulja. Međutim, vrednosti apsorbancije  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  analiziranih ulja pre i nakon Schaal–Oven testa imaju izuzetno slabu linearnu međuzavisnost ( $R^2 = 0,11$ ). Objasnjenje za to treba tražiti u kompleksnosti hemizma oksidacije ulja koji se odigrava pri zagrevanju i u kome učestvuju kako antioksidansi tako i prooksidansi poreklom iz ulja, a važnu ulogu imaju i reakcioni uslovi i brojni drugi činioci [26].

Za razlike u sadržaju oksidativnih produkata u ulju pre i nakon zagrevanja generalno se može reći da su neznatne. U sadržaju produkata u vidu konjugovanih diena,  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ , razlike kod 60% uzorka su bez ili sa minimalnim promenama, kod 33% uzorka vrednost  $A_{232\text{nm}}^{1\%}$  je povećana za oko 1,5, a svega je kod jednog uzorka (uzorak 13) došlo do povećanja vrednosti sa razlikom većom od 2 (2,38).

Razlike u sadržaju oksidativnih produkata u vidu konjugovanih triena,  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ , pre i nakon zagrevanja ulja su takođe minimalne, iznose od 0,02 (uzorak 14) do 0,13 (uzorci 9 i 10). Ovi rezultati potvrđuju dobru oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja sunco-

kreta pri umerenim temperaturama (60–65 °C). Naime, prema rezultatima Ramadan [27] vrednosti apsorbancije rafinisanog suncokretovog ulja linolnog tipa (61,1% linolne kiseline) pri 232 nm u uslovima Schaal–Oven testa ( $60 \pm 2$  °C) je povećana sa oko 2 na 8, a pri 270 nm sa 0,5 na 3.

Između sadržaja konjugovanih triena u našim ispitivanim uzorcima pre i nakon temperiranja utvrđeno je postojanje linearne međuzavisnosti ( $R^2 = 0,645$ ).

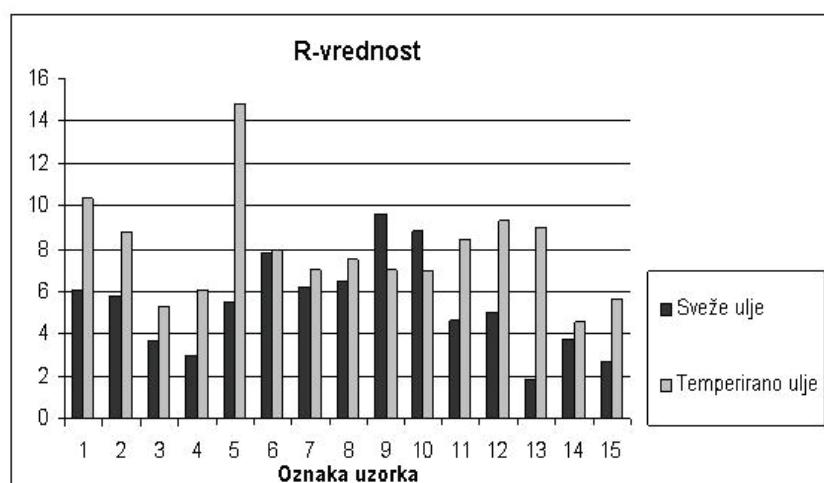
S obzirom na promene u vrednosti navedenih specifičnih apsorbancija tokom zagrevanja neminovno dolazi i do promena u  $R$ -vrednosti ispitivanih ulja. Na slici 4 su prikazane  $R$ -vrednosti uzorka sveže presovanih i temperiranih ulja.

Kako navode Matijašević i Turkulov [17] nerafinirana ulja suncokreta dobrog kvaliteta treba da imaju  $R$ -vrednost najmanje 8. U tom pogledu može se reći da su od svih ispitanih uzorka, kako sveže presovanih tako i temperiranih ulja, 10 ulja ispunjavaju navedeni kriterijum kvaliteta. Posebno treba istaći da je kod većine uzorka (izuzev uzorka 9 i 10) tokom zagrevanja došlo čak do povećanja  $R$ -vrednosti, što je rezultat neznatnih promena apsorbancija  $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ . Ova činjenica, takođe, ukazuje na otpornost hladno presovanog ulja suncokreta prema oksidativnim promenama pri umerenim temperaturama.

## ZAKLJUČAK

Ovim radom je prikazano da se sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije hladno presovanog ulja suncokreta, izraženih pomoću specifičnih apsorbancija pri 232 i 270 nm, mogu dobro predvideti korišćenjem RSM metode.

Matematički modeli i grafička interpretacija su pokazali da je vreme skladištenja semena značajna varijabla za vrednosti sadržaja primarnih i sekundarnih pro-



Slika 4.  $R$ -vrednost hladno presovanih ulja suncokreta pre i posle zagrevanja pri uslovima Schaal–Oven testa.

Figure 4.  $R$ -values of the cold-pressed sunflower oil samples before and after heating under the Schaal–Oven's test conditions.

dukata oksidacije, kako svežeg tako i termički tretiranog ulja, kao odzive ovog modela.

Ustanovljeno je da prisustvo različitog sadržaja nečistoće i ljske semena u materijalu za presovanje, utiče na sadržaj konjugovanih diena i triena u ulju i pre i nakon zagrevanja, ali da njihov uticaj nije statistički značajan. Interakcije vremena skladištenja semena, sadržaja nečistoće i ljske u svežim uzorcima ulja, kao i kod ulja nakon temperiranja, takođe ispoljavaju efekat na vrednosti ovih parametara kvaliteta, koji međutim nije statistički značajan.

Zagrevanjem ulja pri uslovima Schaal-Oven testa nije došlo do izrazite promene oksidativnog kvaliteta, što ukazuje na činjenicu da je hladno ceđeno ulje suncokreta pri umerenim temperaturama, do 65 °C, pokazuje dobru stabilnost.

### Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat: TR 31014), a takođe i Miroslavu Đurka iz mini-uljare Vitastil-Erdevik, na ustupanju celokupnog neophodnog materijala, pribora i opreme, kao i pruženoj pomoći pri sprovođenju procesa presovanja.

### LITERATURA

- [1] A. De Leonardis, V. Macciola, A. Di Rocco, Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds, *J. Sci. Food Agric.* **83** (2003) 523–528.
- [2] E. Dimić, Hladno ceđena ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
- [3] B. Matthäus, F. Spener, What we know and what we should know about virgin oils – a general introduction, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **110** (2008) 597–601.
- [4] A. Lanzani, P. Bondioli, A. Gasparoli, E. Fedeli, Nota tecnica sull'olio di girasole ottenuto per via umida: effetto di una parziale raffinazione sul colore e sulla conservabilità all'invecchiamento, *Riv. Ital. Sost. Grasse* **65** (1988) 493–496.
- [5] M.M. Contini, M. Moresi, Oli di oliva e di girasole per spremitura meccanica senza fiscoli. Caratterizzazione chimico-fisica ed analisi costi/benefici, *Industrie Alimentari* **32** (1994) 149–156.
- [6] B. Matthäus, L. Brühl, Why is it so difficult to produce high – quality virgin rapeseed oil for human consumption? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **110** (2008) 611–617.
- [7] M. Martin-Polvillo, G. Marquez-Ruiz, M. C. Dobarganes, Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **81** (2004) 577–583.
- [8] M. Raß, C. Schein, B. Matthäus, Virgin sunflower oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **110** (2008) 618–624.
- [9] K. Warner, E. N. Frankel, T.L. Mounts, Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66** (1989) 558–564.
- [10] E. Dimić, R. Romanić, Analiza kvaliteta maslinovog ulja i hladno ceđenog suncokretnog ulja oleinskog tipa, *Uljarstvo* **35** (2004) 17–26.
- [11] J. Pokorny, J., S. Dobiasova, J. Davidek, Repeatability of the determination of oxidative stability of vegetable oils using the Schaal-Oven test, *Scientific papers of the Prague Institute of Chemical Technology* **58** (1985) 163–173.
- [12] E. Dimić, J. Turkulov, Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- [13] R. Myers, H.D.C. Montgomery, C.M. Anderson, Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiment, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York, 2009.
- [14] E. Dimić, D. Škorić, R. Romanić, V. Dimić, Uticaj vremena čuvanja semena na kvalitet hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog i linolnog tipa, *Uljarstvo* **35** (2004) 5–10.
- [15] R. Subramanian, M. Nakajima, T. Kimura, T. Maekawa, Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetable oils, *Food Res. International* **31** (1998) 587–593.
- [16] K. Šmit, E. Dimić, R. Romanić, K. Bjelobaba - Bošnjak, B. Mojsin, Uticaj ljske na kvalitet hladno ceđenog ulja suncokreta, 46. Savetovanje: Proizvodnja i prerada uljaričica, Zbornik radova, pp 89–93, Petrovac na moru, 2005.
- [17] B.O. Matijašević, J. Turkulov, Tehnologija ulja i masti, I deo, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- [18] A. De Leonardis, V. Macciola, M. De Felice, Chemical and commercial characteristic of cold pressed sunflower seed oils, *Italian Food and Beverage Technology* **25** (2001) 46–52.
- [19] A. De Leonardis, V. Macciola, N. Di Domenico, A first pilot study to produce a food antioxidant from sunflower seed shells (*Helianthus annuus*), *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107** (2005) 220–227.
- [20] E. Dimić, D. Tešanović, R. Romanić, V. Vukša, Promene kvaliteta jestivih rafinisanih ulja suncokreta tokom čuvanja, I Deo: Senzorni i hemijski kvalitet, *Uljarstvo* **34** (2003) 25–31.
- [21] S. Latif, F. Anwar, Effect of aqueous enzymatic processes on sunflower oil quality, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **86** (2009) 393–400.
- [22] M.L. Martinez, D.M. Maestri, Oil chemical variation in walnut genotypes grown in Argentina. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **110** (2008) 1183–1189.
- [23] R. Rabrenović, Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika semena uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.) na kvalitet i nutritivna svojstva hladno presovanog ulja, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2011.
- [24] R. Pawlowicz, J. Gromadzka, M. Tynek, R. Tylingo, W. Wardenczyk, Gy. Karlovits, The influence of the UV irradiation on degradation of virgin rapeseed oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **115** (2013) 648–658.

- [25] R. Romanić, E. Dimić, Oksidativna stabilnost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog tipa pri povišenim temperaturama, *Uljarstvo* **41** (2010) 45–49.
- [26] N.V. Yanishlieva, in: J. Pokorný, N. Yanishlieva, M. Gordon (Eds.), *Antioxidants in Food*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2001, pp. 22–70.
- [27] M.F. Ramadan, Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics, *Ind. Crop. Prod.* **43** (2013) 65–73.

## SUMMARY

### EFFECT OF SEED QUALITY ON OXIDATIVE STABILITY OF COLD-PRESSED SUNFLOWER OIL

Etelka B. Dimić<sup>1</sup>, Tamara Đ. Premović<sup>1</sup>, Aleksandar A. Takači<sup>1</sup>, Vesna B. Vujasinović<sup>2</sup>, Olgica F. Radočaj<sup>1</sup>, Sanja B. Dimić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technology, Blvd cara Lazara 1, 21000, Novi Sad, Serbia

<sup>2</sup>College of Professional Studies in Management and Business Communication, Mitropolita Stratimirovića 110, 21205 Sremski Karlovci, Serbia

(Scientific paper)

The objective of this study was to investigate the impact of the storage time, content of the husk and impurities in the seed mass on the oxidative stability of the cold pressed sunflower oil. The oxidative stability of oil was analyzed by the Response Surface Methodology (RSM), where the response value (output) of the model was the content of oxidation products measured via specific absorbance at 232 nm for conjugated dienes and 270 nm for conjugated trienes. Analyses were performed on the fresh oil samples and oil samples tempered under the Schaal–Oven's test conditions (96 h at  $63\pm2$  °C). It was concluded that the seed storage time had significant impact on the primary ( $A_{232\text{nm}}^{1\%}$ ) and secondary ( $A_{270\text{nm}}^{1\%}$ ) oil oxidation products, both before ( $b_1-p < 0.001$ ;  $b_1-p = 0.021$ ) and after ( $b_1-p = 0.048$ ;  $b_1-p = 0.033$ ) the heating of oil. The content of impurities and husks in the seeds used for pressing also had an influence of the conjugated dienes and trienes contents in both, fresh and heated oil samples. However, their impact was not statistically significant. Interaction of seed storage time, the content of impurities and husks also exert some effect on the values of these quality parameters in the fresh oil, as well as in the oil after the heat treatment, even though their influence is not significant. The obtained results have shown that the cold pressed sunflower oil had a good oxidative stability at temperatures up to  $63\pm2$  °C.

**Keywords:** Cold-pressed sunflower oil • Oxidative stability • Specific absorbance • Storage time • Content of impurities and hulls • RSM