

Doktorska disertacija

**UTICAJ FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA
SEMENA ULJANE TIKVE (*Cucurbita pepo* L.) NA
KVALITET I NUTRITIVNA SVOJSTVA HLADNO
PRESOVANOG ULJA**

Mr Biljana B. Rabrenović

Mentor

Prof. dr Etelka Dimić

Novi Sad, 2011.

Želim da izrazim veliku zahvalnost mojoj mentorici, poštovanoj profesorki dr Etelki Dimić, koja mi je svojim znanjem i stručnošću nesebično pomagala u izradi ovog rada. Hvala joj na razumevanju, strpljivosti, volji i želji da mi pomogne i uputi me u pravom smeru u kreiranju svakog segmenta ovog rada. Neizmerno sam joj zahvalna na svemu! Njena predanost poslu i profesionalnost - pravi su uzor koji bi trebalo slediti.

Zahvaljujem se dr Janošu Berenjiju na obezbedjenom polaznom materijalu, semenu uljanih tikvi, neophodnom za izradu eksperimentalnog dela rada, kao i na korisnim sugestijama u toku pisanja doktorske disertacije.

Iskreno se zahvaljujem profesorki dr Sonji Djilas na korisnim savetima i smernicama tokom pisanja rada.

Veliku zahvalnost dugujem Upravi mog matičnog fakulteta, Poljoprivrednog fakulteta u Zemunu, kao i svim članovima Katedre za Tehnologiju ratarskih proizvoda na podršci i pomoći da ovaj rad bude izveden do kraja, posebno, mojim dragim dr Mirjani Demin i Snežani Saljević.

Takođe, posebnu zahvalnost želim da izrazim profesoru dr Veletu Teševiću sa Hemijskog fakulteta u Beogradu i mr Miroslavu Novakoviću sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu na izuzetnom zalaganju pri organizovanju i izvođenju eksperimentalnog dela rada, kao i dr Stanislavi Gorjanović i profesorki dr Desanki Sužnjević sa Instituta za opštu i fizičku hemiju u Beogradu na nesebičnoj pomoći i podršci tokom izrade ovog rada.

Profesorki dr Slađani Šobajić, sa Farmaceutskog fakulteta u Beogradu, sjajnoj dr Zorici Basić sa Instituta za higijenu Zavoda za preventivnu medicinu VMA i kolegini Desanki Milutinović iz Veterinarskog zavoda u Zemunu, zahvaljujem na pomoći u eksperimentalnom delu rada.

Naročitu zahvalnost dugujem gospodinu Draganu Stojkoviću, vlasniku firme "Agrar" iz Mramorka, koji mi je omogućio da u njegovoj mini-uljari poteče ovo „crvenkasto zlato“.

A moje najveće "zlato", moja najveća podrška i najjači vetar u leđa su mi bili i biće moji Vuk, Sofija, Bojana i Sava.



SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	3
2.1. Taksonomija i ekonomski značaj tikvi	3
2.2. <i>Cucurbita pepo</i> L., obična tikva	6
2.3. Nutritivna i farmakološka svojstva uljane tikve	11
2.4. Postupak izdvajanja ulja iz semena uljane tikve	13
2.4.1. Devičansko ulje.....	15
2.4.2. Hladno presovano ulje.....	16
2.5. Fizičko-hemijske karakteristike tikvinog ulja	17
2.6. Glavne komponente ulja semena tikve	21
2.6.1. Triacilgliceroli.....	21
2.7. Negliceridne komponente biljnih ulja	27
2.7.1. Tokoferoli i tokotrienoli.....	28
2.7.2. Fitosteroli.....	30
2.7.3. Fenolna jedinjenja.....	36
2.7.4. Lipohromi - pigmenti.....	43
2.7.5. Fosfolipidi - fosfoacilgliceroli.....	45
2.8. Kvarenje i održivost ulja	47
2.8.1. Kvarenje ulja.....	47
2.8.2. Održivost ulja.....	52
2.9. Ispitivanje antioksidativnog potencijala ekstrakata ulja	54
2.10. Senzorski kvalitet hladno presovanih ulja	55



2.10.1.	Miris i ukus hladno ceđenih ulja.....	55
2.10.2.	Boja hladno presovanih ulja.....	56
2.10.3.	Izgled i bistrina hladno presovanih ulja.....	56
3.	EKSPERIMENTALNI DEO.....	58
3.1.	Zadatak rada.....	58
3.2.	Materijal.....	58
3.3.	Izdvajanje ulja.....	60
3.3.1.	Izdvajanje ulja iz semena postupkom hladnog presovanja.....	60
3.3.2.	Izdvajanje ulja iz pogače.....	61
3.4.	Metode ispitivanja.....	61
3.4.1.	Određivanje tehnoloških karakteristika i sastava semena.....	61
3.4.2.	Određivanje senzorskog kvaliteta i boje ulja.....	66
3.4.3.	Određivanje sastava, kvaliteta, nutritivne vrednosti i održivosti ulja.....	69
3.4.3.1.	<i>Određivanje sastava i kvaliteta ulja.....</i>	<i>69</i>
3.4.3.2.	<i>Određivanje nutritivne vrednosti ulja.....</i>	<i>72</i>
3.4.3.3.	<i>Određivanje oksidativne stabilnosti i antiradikalnog kapaciteta ulja.....</i>	<i>77</i>
3.5.	Statistička analiza podataka.....	81
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	82
4.1.	Karakteristike semena uljane tikve.....	82
4.1.1.	Osnovne tehničko-tehnološke karakteristike semena uljane tikve golice i semena sa ljuskom.....	82
4.1.2.	Osnovni hemijski sastav semena uljane tikve.....	83
4.2.	Senzorski kvalitet i boja hladno presovanog tikvinog ulja.....	86
4.2.1.	Senzorski kvalitet tikvinog ulja.....	86
4.2.2.	Karakteristike boje tikvinog ulja.....	88



4.3. Sastav i karakteristike hladno presovanog tikvinog ulja.....	93
4.3.1. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike i kvalitet tikvinog ulja.....	94
4.4. Nutritivna vrednost tikvinog ulja.....	96
4.4.1. Sastav i sadržaj pojedinih masnih kiselina tikvinog ulja.....	96
4.4.2. Sastav i sadržaj tokoferola tikvinog ulja.....	100
4.4.3. Sastav i sadržaj sterola tikvinog ulja.....	103
4.4.4. Sadržaj skvalena i ukupnih fosfolipida tikvinog ulja.....	108
4.4.5. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja.....	110
4.5. Oksidativna stabilnost tikvinog ulja.....	112
4.6. Antiradikalni potencijal tikvinog ulja.....	117
4.6.1. Antiradikalni potencijal metanolnog ekstrakta ulja.....	117
4.6.2. Određivanje antiradikalnog potencijala ulja direktnom metodom.....	120
4.6.3. Određivanje antiradikalnog potencijala polarografskom metodom.....	124
4.7. Kvalitet i nutritivna vrednost pogače semena uljane tikve.....	126
4.7.1. Nutritivna vrednost ulja poreklom iz pogače semena uljane tikve.....	128
5. ZAKLJUČCI.....	134
6. LITERATURA.....	140



1. UVOD

Danas se u svetu sve više vodi računa da tehnološki postupci prerade sirovina budu izvedeni na taj način da nutritivno važne komponente budu u što većoj meri sačuvane u gotovom proizvodu. Sa tog stanovišta, kada je u pitanju proizvodnja jestivih nerafinisanih ulja, treba voditi računa da sastav i kvalitet semena, uslovi skladištenja, priprema za preradu i tehnološki parametri procesa izdvajanja ulja budu u funkciji obezbeđenja vrhunskog nutritivnog i hemijskog kvaliteta, kao i postizanja određenih senzornih karakteristika ulja.

Iako upotreba jestivog rafinisanog ulja preovlađuje u ishrani ljudi ovog podneblja, sve više prostora i na našoj trpezi dobijaju specifična, delikatesna, hladno presovana i devičanska ulja koja pored toga što obogaćuju, upotpunjuju i harmonizuju ukus hrane imaju i povoljne zdravstvene efekte u organizmu.

Ulje semena tikve zauzima posebno mesto među hladno presovanim uljima kod nas, s obzirom na to da proizvodnja ovog ulja ima veoma dugu tradiciju na našim prostorima. Naime, bundevina koštica (stari naziv za seme uljane tikve) je bila prva semenska uljarica odnosno prva sirovina za industriju ulja, koja je tek posle prvog svetskog rata prepustila svoje mesto uljanoj repici i suncokretu. U poslednje dve decenije gaje se posebne forme obične tikve, koja se naziva uljana tikva. Osnovni cilj proizvodnje ove kulture je, pre svega, proizvodnja semena koje je izuzetno bogato uljem. U masovnoj proizvodnji su dve osnovne forme uljane tikve, i to: uljana tikva čije je seme obloženo ljuskom i uljana tikva golica, čije seme nije obloženo čvrstom celuloznom ljuskom. Golosemena forma se pojavila kao prirodna mutacija pre više od jednog veka u Austriji.

Danas se ulje semena tikve dobija isključivo presovanjem i na našem tržištu se pojavljuje uglavnom kao hladno presovano ulje. Proizvodnja ove vrste ulja se obavlja jedino u pogonima mini uljara gde se koriste pužne prese manjih kapaciteta (6-40 kg/h), pri čemu se presuje sirovo osušeno seme, najčešće uljane tikve golice. Za proizvodnju 1 l ovog specijalnog ulja, u proseku je potrebno oko 2,5 kg semena, što predstavlja oko 30-40 komada



tikava. Da bi dobijeno ulje imalo sve nutritivno bitne komponente u nepromjenjenom obliku, važno je voditi računa o režimu presovanja odnosno da temperatura izlaznog ulja ne bude viša od 50 °C.

Povoljan sastav masnih kiselina i prisustvo raznih bioaktivnih komponenata, doprinose da ulje semena tikve pripada grupi ulja visoke nutritivne vrednosti, koje pokazuje određene pozitivne efekte u ljudskom organizmu delujući antiinflamatorno, diuretski, antimikrobno, blokirajući slobodne radikale, ublažavajući negativne simptome pri benignoj hiperplaziji prostate, blagotvorno delujući na kardiovaskularni sistem i dr. Specifičan hemijski sastav veoma doprinosi i dobroj održivosti ulja semena tikve, kao i određenom antiradikalnom potencijalu koje pokazuje ovo ulje.

Pored navedenih, nutritivno-farmakoloških svojstava, hladno presovano ulje semena tikve karakterišu specifična senzorna svojstva, pre svega boja, miris i ukus, koji se u velikoj meri razlikuju od ostalih jestivih nerafinisanih ulja i ujedno ovo ulje svrstavaju u grupu delikatesnih ulja.

Kod postupka hladnog presovanja pri preradi semena uljane tikve zaostaje pogača, kao nusproizvod, koja se najčešće, u zavisnosti od kvaliteta polaznog semena, koristi za proizvodnju hrane za životinje ili za proizvode namenjene za ljudsku ishranu. Pogača je bogata proteinima, esencijalnim masnim kiselinama i mineralima, a u značajnom procentu može da sadrži i zaostalo ulje.

Kao cilj istraživanja u okviru ove disertacije su postavljena ispitivanja tehničko-tehnoloških karakteristika semena raznih samooplodnih sorti i hibrida uljanih tikvi golica i semena sa ljuskom, pri čemu će glavni deo istraživanja biti fokusiran na ispitivanje senzorno-hemijskih karakteristika, nutritivne vrednosti i oksidativne stabilnosti ulja dobijenog postupkom hladnog presovanja na pužnoj presi. Osim toga, u cilju sagledavanja mogućnosti za širu valorizaciju pogače u proizvodima za ljudsku ishranu, utvrdiće se nutritivni kvalitet ulja koje zaostaje u pogači i koje će biti izdvojeno organskim rastvaračem.



2. PREGLED LITERATURE

2.1. Taksonomija i ekonomski značaj uljane tikve

Tikve spadaju među najstarije gajene biljke. Ostaci semena tikve nadjeni u dolini Oksaka u Meksiku datiraju od pre više od 1000 godina. Prema većini literaturnih podataka, kao zemlja porekla tikava navodi se Meksiko. Narodi u Evropi su imali priliku da je upoznaju tek posle otkrića Amerike (Esquinas-Alcazar i Gulick, 1983; Decker, 1988; Merrick, 1990; Piperno i Stothert, 2003).

Nije izvesno kada i kojim putevima su tikve dospale na Balkan i u naše krajeve. Naziv „tikva“ koji se, inače, sreće u svim slovenskim jezicima, potiče od starogrčke reči „sikna“, sa istim značenjem. To upućuje na pretpostavku da su tikve prenesene u naše krajeve preko Grčke, po svoj prilici iz Male Azije, gde su ruske istraživačke ekspedicije našle izvanredno bogatstvo formi, naročito u okviru vrste *Cucurbita pepo* L. (Teppner, 2000; Popović, 2000).




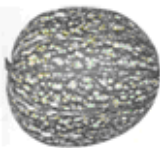


Danas se tikve nalaze među značajnim poljoprivrednim kulturama u svetu, a njihova velika prednost se ogleda u tome što uspevaju u različitim agroklimatskim uslovima i imaju raznovrsnu upotrebu.

Obična tikva, *Cucurbita pepo* L., u filogenetskom sistemu biljaka spada u familiju Cucurbitaceae (Whitaker i Davis, 2000; Mägdefrau i Ehrendorfer, 1988).

Prema novijoj taksonomiji koju je dao Jeffery (1990), familija Cucurbitaceae se sastoji od oko 120 rodova i 800 vrsta. Podeljena je u pet pod-familija: Fevilleae, Melothrieae, Cucurbitaceae, Sicyodeae i Cyclanthereae. Najznačajniji rodovi koji se uzgajaju su *Cucurbita*, *Cucumis*, *Citrullus*, *Lagenaria* i *Luffa* koja pripada pod-familiji Cucurbitaceae i *Sechium* koji pripada podfamiliji Sicyoiodeae (Müller i Pax, 1984; Jeffery, 1990; Teppner, 2000).

U tabeli 1 navedeni su naučni (latinski), preporučeni narodni i najčešće korišćeni engleski nazivi onih tikava koje se gaje na našim prostorima.

**Tabela 1.** Naučni (latinski), preporučeni narodni i najčešće korišćeni engleski nazivi tikava koje se gaje na našim prostorima (Berenji i Sikora, 2011)

Naučni (latinski) naziv	Preporučeni narodni naziv	Najčešće korišćen engleski naziv
<i>Cucurbita pepo</i> L. 	Obična tikva	Pumpkin, squash
<i>Cucurbita maxima</i> Duchesne 	Bundeva	Squash, pumpkin
<i>Cucurbita moschata</i> Duchesne 	Muskatna tikva	Tropical pumpkin, squash
<i>Cucurbita ficifolia</i> Bouché 	Smokvolisna tikva	Fig-leaf gourd
<i>Cucurbita argyrosperma</i> Huber 	Zimska tikva	Cushaw
<i>Lagenaria siceraria</i> (Molina) Standl. 	Vrg	Bottle gourd



Ovoj grupi bi trebalo dodati još i lufu, *Luffa cylindrica* Roemer, iz čijih se plodova vadi meso u vidu suđeraste mase prošarano celuloznim vlaknima. Kada se očisti od semena i osuši dobija se suđer poznat kao lufa (Hutchinson, 1967).

Kod nas se tradicionalno najviše gaje forme obične tikve *Cucurbita pepo* L. Izraziti polimorfizam znatno otežava botaničku, a naročito praktičnu podelu unutar ove vrste. U tabeli 2 data je podela na osnovu botaničkih i kulinarskih kriterijuma.

Tabela 2. Sistematska podela vrste *Cucurbita pepo* L. (Popović, 2000)

Botanički naziv	Narodni naziv	Upotreba
<i>Cucurbita pepo</i> L.	Obična tikva	
1. ssp. flagelliformis m. (vrežaste)	1. Poljska tikva	za stočnu i ljudsku ishranu
- var. citrullina	- stočna	
- var. tables	- stona	
2. ssp. compactus (žbunaste)	2. Tikvica	mladi plodovi se koriste u kulinarsvu
- var. giromontia	- obična	
- var. patison	- kolačasta	
- var. cruknek	- krivošija	
3. ssp. agrestis	3. Ukrasne tikve	za dekoraciju

Prema podacima iz 1985. godine tikve su, u bivšoj Jugoslaviji, gajene kao međuusev na oko 335.000 ha, najčešće u centralnoj Srbiji, gde skoro nije bilo parcele kukuruza bez tikve i uglavnom su bile namenjene za ishranu domaćih životinja (Popović, 2000). Danas se u Srbiji uljana tikva gaji isključivo radi proizvodnje semena iz kog se dobija ulje, a površine pod uljanom tikvom golicom su 2-3.000 ha sa tendencijom rasta (Berenji, 2010).

Kako navodi Kapaun (2002) u Evropi je u 2002. godini 45.500 ha obradivih površina bilo zasejano uljanom tikvom golicom, dok je na svetskom nivou, prema podacima FAO proizvodnja tikvi u 2002. godini bila 17 miliona tona. Ukupna proizvodnja svih vrsta iz roda *Cucurbita* (lubenica, dinja, krastavaca i tikvi) bila je 156 miliona tona i premašila je proizvodnju paradajza (108 miliona tona) i iznosila je oko trećinu ukupne svetske proizvodnje



krompira (568 miliona tona). Danas se tikve u svetu najviše uzgajaju u Americi, Meksiku, Indiji i Kini

(<http://agalternatives.psu.edu/crops/pumpkin/pumpkin.pdf>).

2.2. *Cucurbita pepo* L., obična tikva

Obična tikva (*Cucurbita pepo* L.) je najrasprostranjenija vrsta tikava i odlikuje se brojnim varijetetima i formama, među kojima su najpoznatiji: uljana tikva, stočna tikva, tikvica za jelo, cukini, patison, ukrasne tikve, krivošije, strejtnek itd. (Berenji, 2010).

Uljana tikva

Za razliku od stočne, uljana tikva se prvenstveno gaji radi semena koje je bogato uljem, a meso ploda je sporedni proizvod.

Naziv „uljana bundeva“ je pogrešan jer se ne radi o bundevi (*Cucurbita maxima*) već o običnoj tikvi (*Cucurbita pepo*). U tom slučaju se i obična, stočna tikva, u užem smislu može ubrajati među uljane tikve, s obzirom da se i seme stočne tikve može iskoristiti za dobijanje ulja. Uljana tikva je dobila naziv po semenu koje je bogato uljem. Na osnovu izgleda semena razlikuju se dve forme uljane tikve:

1. *Uljana tikva sa ljuskom*, čije je seme obloženo čvrstom semenjačom (ljuskom) bele ili žućkaste boje (slika 1a). Seme se najčešće peče i koristi za grickanje ili se oljušteno seme upotrebljava za dobijanje ulja. U domaćem sortimentu postoji uljana tikva sa ljuskom 'Olivija', stvorena u Institutu za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu.
2. *Uljana tikva golica* se prepoznaje po „golom“ semenu, bez čvrste semenjače (slika 1b). Prvi put se pojavila na prostorima današnje Austrije, u Štajerskoj, osamdesetih godina XIX veka, kao prirodna mutacija. I danas se tradicionalno najviše gaji u Austriji i zemljama u okruženju, Sloveniji, Mađarskoj, Nemačkoj i Hrvatskoj. Zbog popularnosti tikvinog semena i posebno ulja u ovom regionu, pojava golosemene forme je odmah prepoznata kao prednost koja je omogućavala lakše i efikasnije izdvajanje ulja. U suštini, ova



prirodna mutacija je pretvorila tikvu u uljaricu. Prva sorta uljane tikve golice, „869 Feldkürbis“ se pojavila u katalogu semena iz 1915 godine (Teppner, 2000) Prema podacima iz 2006. godine, *Cucurbita pepo* convar. *citrullinina* var. *styriaca*, se u Austriji uzgajala na 18.151 ha, sa prosečnim prinosom semena od 0,61 t/ha. Ova sorta tikve danas se gaji širom sveta, uključujući i Kanadu (Fruhworth i Hermetter, 2008). Kod nas se gaji u severnom delu Srbije (Vojvodini), a u poslednje vreme počinje njeno gajenje u Bosni i Hercegovini, Ukrajini i Rusiji. Domaći sortiment uljane tikve golice čine registrovane sorte 'Olinka', 'Olea' i 'Olimax', nastale, u Institutu za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu. Poznate su i inostrane sorte od kojih se posebno ističu austrijske selekcije, pre svega 'Gleisdorfer Ölkürbis'.



Slika 1. Seme uljane tikve sa ljuskom (a) i uljane tikve golice (b)

Stablo tikve je člankovito, na kome razlikujemo noduse i internodije. Sa nodusa polaze listovi, a iz njihovih pazuha jednopolni cvetovi. Na nodusima se nalaze i metamorfozirani izdanci – rašljike. U dodiru sa vlažnim zemljištem iz nodusa izrastaju adventivni korenovi kojima se biljka fiksira za zemljište i usvaja vodu i biljna hraniva. Uljanu tikvu karakteriše monopodijalno granjanje stabla. Razlikuje se glavno stablo (glavna osovina) koje se na nodusima grana na bočne grane (bočne osovine). U zavisnosti od dužine internodija stabla, razlikuju se tri tipa rasta uljane tikve: bokorast, polubokorast i puzav. Većina savremenih sorti uljane tikve pripada polubokorastom tipu rasta.



Listovi uljane tikve se sastoje od lisne drške i liske. Liska je velika, usečena (režnjevita), najčešće petodelna. Površina liske može biti jednobojna (slika 2 a) ili flekava (slika 2 b).



Slika 2. Površine listova tikve (*Cucurbita pepo* L.)

Cvetovi su jednopolni, što znači da se na svakoj biljci obrazuju posebno ženski i muški cvetovi (slika 3 a i b). Ženski cvetovi se lako mogu prepoznati po kratkoj dršci i tučku sa plodnikom – proširenjem ispod krunice – u kome se nalaze semeni zameci. Za razliku od ženskih, muški cvetovi se razvijaju na dugačkim drškama i, naravno, nemaju plodnik. Na svakoj biljci se formira veliki broj cvetova koji sukcesivno cvetaju. Jednom procvetali cvet se više ne otvara. Prilikom cvetanja, otvara se krunica karakteristične limunžute boje, po čemu se parcele uljane tikve u cvetu jasno uočavaju iz daleka (žuti aspekt).



Slika 3. Ženski (a) i muški (b) cvet tikve



Plod uljane tikve je sočan plod, bobica. Oblik ploda je u zavisnosti od sorte loptast ili spljošten, ređe valjkast. Prosečna masa iznosi 2 - 4 kg, dok kod nekih vrsta kao što je *Cucurbita maxima*, masa ploda može biti znatno veća. Do sada najkrupniji registrovan plod težio je 823 kg

(<http://www.pumpkinook.com/giants/giantpumpkins.html>).

Najteži plod tikve u Evropi izmeren je u Belgiji, 444 kg

(<http://www.agalternatives.psu.edu/crops/pumpkin/pumpkin.pdf>).

Egzokarp srastao sa cvetnom ložom čini tzv. koru ploda. Kora ploda svih poznatih sorti uljane tikve je glatka. Boja kore mladog ploda je zelena, a zreli plodovi su obojeni raznim nijansama žute, narandžaste ili zelene boje, jednobojni, prošarani ili sa prugama (slika 4). Ispod kore se nalazi mezokarp sa endokarpom koji čini sočni deo tzv. meso ploda. Debljina mesa ploda uljane tikve sa korom je oko 3-8 cm.



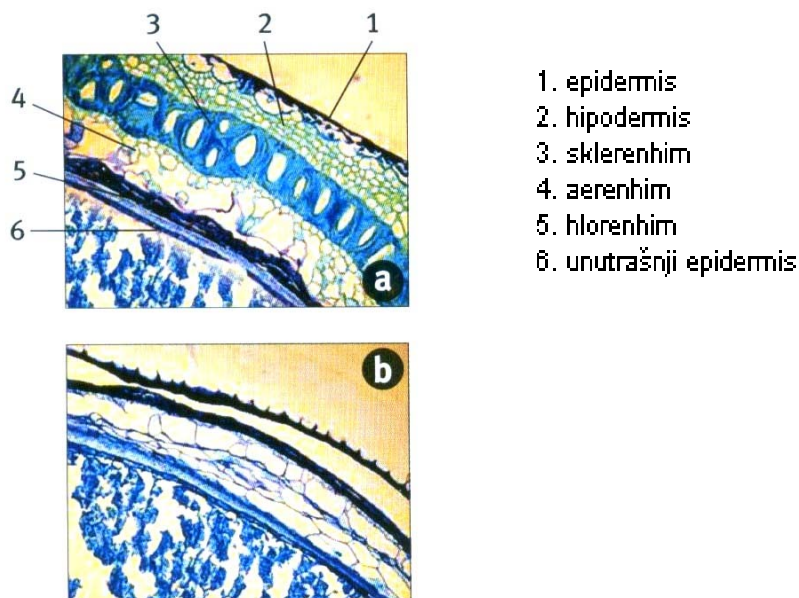
Slika 4. Raznolikost boja plodova *Cucurbita pepo* L.

Unutrašnjost ploda ispunjava tkivo, placenta, na kome se nalaze semena, koja su najčešće bela, po obliku jajoliko-pljosnata, na rubu delimično zadebljala i na vrhu malo zašiljena (Berenji, 2010).

Seme uljane tikve se često pogrešno naziva „bundevsko“ ili „bundevine koštice“ ili „košpice“, kao i „dulečno seme“. Predloženi naziv je „*seme uljane tikve*“ (Berenji, 1994). Seme uljane tikve čine semenjača, ostaci nucelusa i endosperma, dva kotiledona (klicini listići) i klica. Klica je smeštena na samom vrhu semena. Semenjača, tj. testa ili spoljni omotač semena, popularno se naziva ljuska i ona je višeslojna. Kod uljane tikve sa ljuskom površinski sloj semenjače je tanka opna – epidermis (1). Tri srednja sloja čine hipodermis (2), sklerenhim (3) i lakunozni parenhim, tj. aerenhim (4). Sklerenhim se sastoji od sloja mehaničkih ćelija - sklereida, čiji su zidovi zadebljali i odrveneli



(lignifikovani) dajući čvrstinu ljusci. Unutrašnji sloj semenjače je tanak hlorenhim (5), zelene boje, sa tankim unutrašnjim epidermisom (6), koji naleže na ostatke nucelusa i endosperma (slika 5) (Berenji, 2010).



Slika 5. Semenjača uljane tikve sa ljuskom (a) i uljane tikve golice (b) (Berenji, 2010)

Svi navedeni slojevi semenjače postoje i kod uljane tikve golice, ali su kolapsirani, nisu odrveneli i svi skupa čine tanku, mekanu opnu. Zelena boja semena uljane tikve golice potiče od boje hlorenhima. Trljanjem se može lako odstraniti površinska tanka, meka opna, deo semenjače, a jačim trljanjem se skida i hlorenhim koji u vidu zelenog sloja prekriva kotiledone bele boje. Iz toga se vidi da seme uljane tikve golice zapravo nije „golo“ već je pokriveno ostacima semenjače. Pravilan naziv za uljanu tikvu sa ljuskom bi bio *uljana tikva sa čvrstom semenjačom*, a za uljanu tikvu golicu *uljana tikva sa mekom semenjačom*. U jednom plodu uljane tikve se nalazi oko 400-500 semena. Masa vazdušno-suvog semena po plodu je oko 80-120 g. Uobičajeni prinos vlažnog semena uljane tikve je 1000-1400 kg/ha, od čega sušenjem na 7-8 % vlage u semenu nastaje prinos suvog semena od 500-700 kg/ha. U odnosu na ove prosečne, prinosi mogu biti i znatno veći (800-1000 kg/ha suvog semena, pa i više), ali i manji, u zavisnosti od sorte, uslova spoljne sredine i primenjene



tehnologije proizvodnje. Prinos mesa ploda je 50-60t/ha (Berenji, 2010). Međutim, ukoliko se teorijski prinos ulja uljane tikve uporedi sa prinosom ulja drugih uljarica, vidi se da znatno zaostaje npr. u poređenju sa našom tradicionalnom uljanom kulturom – suncokretom. Imajući na umu da se u malim pogonima za dobijanje tikvinog ulja postižu manja iskorišćenja (obično se od 100 kg zrna dobije oko 37- 45 litara ulja), sa hektara površine se može računati na oko 370 - 450 litara tikvinog ulja. Međutim, niži prinos ulja je adekvatno kompenzovan višom cenom tikvinog ulja u poređenju sa ostalim nerafinisanim uljima.

Uljana tikva se uglavnom gaji u čistom usevu, pre svega zbog dobre otkupne cene i mogućnosti izvoza semena. Tehnologija proizvodnje uljane tikve u čistom usevu je dobro razrađena. Uljana tikva u čistom usevu se seje krajem aprila ili početkom maja. Nega useva se sastoji od međuredne obrade i okopavanja, sve dok loze ne pokriju zemlju. Povoljna je okolnost da uljana tikva u našim uslovima nema ekonomski značajnih bolesti niti štetočina. Od bolesti treba spomenuti pepelnicu, trulež ploda (antraknoza) čiji je prouzrokovatelj *Colletotrichum lagenarium* i viroze. Protiv ovih bolesti se u praksi ne sprovode mere hemijske zaštite i lako se može zadovoljiti uslov „ekološke proizvodnje“, tj. da proizvedeno seme uljane tikve bude bez tragova pesticida i drugih štetnih materija. Seme uljane tikve se obično vadi na parceli ili se plodovi prenose do sabirnog mesta. Mehanizovano vađenje semena se sastoji od sabiranja plodova u trake na njivi, a potom se ručno ubacuju u kombajn ili ih on sam podiže, drobi i trešenjem odvaja seme od ostatka mesa. Nakon mehanizovanog vađenja, seme se pere, suši i adekvatno skladišti do momenta upotrebe (Berenji, 1988; Berenji 1989; Berenji, 1994).

2.3. Nutritivna i farmakološka svojstva uljane tikve

Zahvaljujući višestrukoj upotrebi u ishrani ljudi i životinja tikve imaju veliki značaj. Nutricionisti tikvu s pravom nazivaju balkanskom bananom, jer je po sastavu slična ovom voću, s tom razlikom što je znatno jeftinija, a po mogućnostima različite primene mnogo bogatija (Berenji, 1999).



U ishrani se pored sočnog, mesnatog dela i semena, koriste i cvetovi.

Mezokarp ili mesnati deo tikve sadrži oko 92% vode, oko 5% ugljenih hidrata, oko 1% ukupnih proteina, oko 1% ulja i neznatnu količinu mineralnih materija u kojima preovlađuju kalijum, fosfor, kalcijum, gvožđe i mangan. Mezokarp je bogat i pektinskim materijama, finim biljnim vlaknima, mikroelementima i enzimima. Visok je sadržaj i provitamina A, zatim su prisutni vitamini grupe B (B₁, B₂, B₃ i B₆), vitamin C i folna kiselina (von Boguslawski, 1953; Robinson, 1975; Reiterer i Reiterer 1994; Pleh i sar., 1998).

Meso plodova se koristi na više načina: pečeno, zatim za spremanje različitih variva, za preradu u marmelade, slatka ili sokove ili kao nadev za kolače. U navedene svrhe se mnogo češće koristi bundeva, redje obična tikva. Meso tikve, pre svega stočne, pretežno se koristi za ishranu domaćih životinja tokom zimskog perioda kada predstavlja jedno od najvažnijih krmnih hraniva.

Zahvaljujući sadržaju celuloze, meso tikve, poseduje purgativno dejstvo tj. ima ulogu „čistača“ organizma od štetnih materija. Pored uloge „čišćenja“ organizma, meso ploda tikve poseduje i diuretično dejstvo. Zahvaljujući sadržaju vitamina i minerala povećava otpornost organizma prema infekcijama, a prisutni β-karoten ispoljava antioksidativna svojstva čime se objašnjava pretpostavljeno antikancerogeno dejstvo mesa ploda naročito bundeve, muskatne i uljane tikve (Berenji, 1999).

Rastvorljiva celulozna vlakna su odlična prevencija konstipacije, hemoroida i divertikularnih bolesti, a mogu pomoći i kod snižavanja nivoa holesterola u krvi i umanjiti rizik od srčanih obolenja (Sultana i Bari, 2003).

Seme tikve se odlikuje većom hranljivom vrednošću u odnosu na mezokarp. Sadrži visok procenat ulja, 40 – 51%, u zavisnosti od sorte, visok procenat proteina, 30 – 40%, sadržaj ukupnih ugljenih hidrata se kreće od 10 do 20%, dok je voda zastupljena sa oko 5%. Ima oko 2% mineralnih materija i pektina. Bogato je vitaminima rastvorljivim u ulju (D, K i PP), vitaminima B₁ i B₂, celulozom, fosforom i salicilnom kiselinom i dr. (Robinson, 1975; Lazos, 1986; Winkler, 2000). Kukurbitin i L-triptofan su specifične aminokiseline koje ulaze u sastav proteina. Jedan gram proteina semena tikve sadrži triptofana



koliko i puna čaša mleka. Istraživanja *in vitro* su dokazala da kukurbitin pokazuje antiparazitsku aktivnost. Seme je dobar izvor magnezijuma, mangana, fosfora i fitosterola. Prema narodnoj medicini koristi se za lečenje benigne hiperplazije (dobročudnog uvećanja) prostate i muškarcima je preporučljivo da se svakodnevno konzumira. Takođe, preporučuje se i kao antihelmintik pri pojavi dečijih glista (*oxiuris*) i pantljičare (*tenia*, trakavica). Visok sadžaj vitamina A i C, kao i hidrokisi kiselina redukuje tragove starenja kože. Seme tikve sadrži i određenu količinu E vitamina koji je značajni antioksidant (Robinson, 1975; Reiterer i Reiterer, 1994; Pleh i sar., 1998; Teppner, 2004, Sener i sar., 2007).

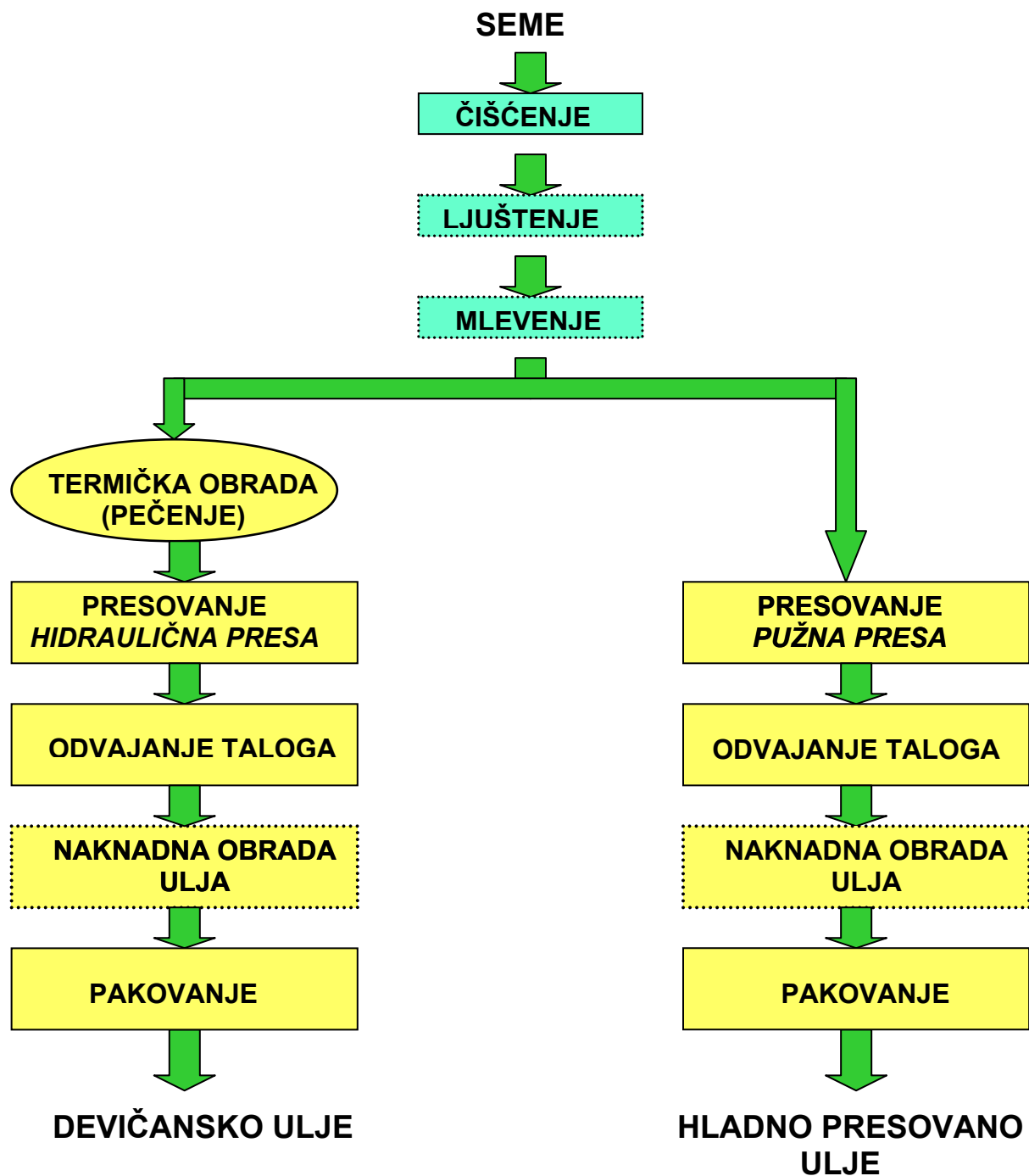
Pečeno seme uljane tikve sa ljuskom nazvane "semenke" najčešće se koriste za direktno konzumiranje i takav način korišćenja semena tikve posebno je karakterističan za područje Balkana i Bliskoistočnih zemalja (Berenji, 1999).

2.4. Postupak izdvajanja ulja iz semena uljane tikve

Tikvino ulje (pogrešno nazivano "budevino ulje" ili "ulje bundevskih koštica") dobija se procesom presovanja na hidrauličnim ili pužnim presama, isključivo bez upotrebe hemikalija, odnosno organskih rastvarača.

Presovanje je tehnološki postupak u toku kojeg se iz pripremljenog semena, mehaničkim putem, primenom pritiska, izdvaja (cedi) ulje.

Ideja o hladno presovanim uljima nije nova. Najverovatnije datira od početka upotrebe hidrauličnih presa u 19. veku, iako se preteča ovih presa pojavila još pre 300-400 godina. Njihovom primenom se smanjilo ili potpuno izbeglo zagrevanje materijala tokom samog procesa presovanja. Na našem tržištu tikvino ulje se pojavljuje kao **devičansko** i **hladno presovano ulje** (Dimić, 2005). Osnovna razlika u tehnološkom procesu proizvodnje ovih ulja je u pripremi semena za izdvajanje ulja (slika 6).



 - Faza koja se primenjuje po potrebi

Slika 6. Šematski prikaz proizvodnje devičanskog i hladno presovanog ulja (Dimić, 2005)



2.4.1. Devičansko ulje

Devičansko ulje, dobijeno od termički obrađenih - pečenih semena tikve, je delikatesan proizvod i od davnina se koristi kao salatno ulje i za pripremanje jela u Hrvatskoj, Sloveniji, Austriji, Mađarskoj i Nemačkoj, a polako osvaja i druge zemlje. Za ovu vrstu ulja može se reći da je specijalno ulje jugoistočnog dela Evrope.

Pri preradi semena sa ljuskom prva operacija je kratko, ali „oštro“ sušenje u cilju potpunog isušivanja ljuske, koja zbog toga lakše puca pri ljuštenju. Pre ljuštenja se vrši sortiranje zrna po veličini da bi se povećala efikasnost ljuštenja. Samo ljuštenje se izvodi (kamenim) mlinovima. Dobijeno jezgro i ljuska se odvajaju na rešetkama i aspiracijom. Veoma je važno da se ljuska potpuno odvoji od jezgra, jer pečena ljuska daje veoma loš ukus ulju. Jezgro se zatim usitnjava mlinovima na valjke. Samleveno jezgro odlazi u mešalicu gde se vlaži vodom dok se ne dobije odgovarajuće testo. Testo se stavlja na pržionik gde se brzo zagreje do temperature oko 110-120 °C. Ova hidrotermička obrada traje oko 30 min. U ovoj fazi obrade materijalu se dodaje izvesna količina kuhinjske soli. Pripremljeni materijal se presuje hidrauličnim presama u dve faze. U prvoj fazi pritisak iznosi 100 bara, a zatim se postepeno povećava do 300-350 bara prema tehničkim mogućnostima prese (Rac, 1964; Dimić, 2005). Prerada semena tikve sa ljuskom i semena tikve goliće se utoliko razlikuje što tehnologija prerade semena tikve goliće ne zahteva ljuštenje, dok su sve ostale faze procesa slične.

U jugoistočnoj pokrajini Austrije, Štajerskoj, proizvodi se tzv. Štajersko devičansko tikvino ulje, zakonom zaštićeni brend, koje se dobija iz semena specijalne vrste tikve *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca*. Ulje dobijeno iz ovog semena ima specifičnu tamno zelenu boju sa crvenkastim prelivima i zahvaljujući fazi pečenja semena, koja se obavlja na temperaturi od oko 100 °C i traje najviše 60 min, dolazi do koagulacije proteinske frakcije, što obezbeđuje lakše izdvajanje uljane frakcije i razvijanja jedne specifične arome tzv. „orašaste“ arome (Kiendler, 1982; Wagner, 1997; Murković i sar., 2004). Međutim, osim promene u senzorskim svojstvima tokom termičke obrade



semena, neminovno dolazi i do određenih promena masnih kiselina i mikronutritienata u sastavu ulja (Murković i sar., 2004). Iako se tokom presovanja primenjuju visoki pritisci (300 – 600 bara) u preostaloj pogači zaostaje i do 14% ulja (Murković, 2009).

Za preradu semena uljane tikve do nedavno su se skoro isključivo koristile hidraulične prese. Međutim, proizvodnja ulja semena tikve je jedna od najmanje ustaljenih tehnologija, bez obzira na dugu i bogatu tradiciju gajenja uljane tikve i korišćenja njenog ulja. Ona varira od pogona do pogona, zavisi od tradicije pojedinih krajeva, snalažljivosti i inventivnosti proizvođača. Svaki pogon ima svoje vlastito rešenje i unikatne uređaje i opremu (Dimić, 2005).

2.4.2. Hladno presovano ulje

Hladno presovano ulje od semena tikve je relativno nov proizvod na našem tržištu. Naime, krajem devedesetih godina prošlog veka započeto je osnivanje lanca mini uljara za proizvodnju hladno ceđenih ulja. Većina ovih pogona za preradu semena raznih uljarica koristi pužne prese manjeg kapaciteta (6-40 kg/h). Hladno presovano tikvino ulje u ovom slučaju se proizvodi direktnim presovanjem sirovog-osušenog semena, najčešće tikve golice, kontinualnim pužnim presama.

Pri proizvodnji hladno presovanih ulja visina temperature ulja koje napušta presu je izuzetno bitna. U toku presovanja, usled trenja, oslobađa se toplota. Međutim, moderna konstrukcija puža omogućava smanjenje oslobađanja energije po jedinici sirovine koja prođe kroz presu, što za posledicu ima manji porast temperature i njenu bolju kontrolu tokom presovanja. Prema literaturnim podacima temperatura izlaznog ulja pri presovanju semena uljarica, u cilju proizvodnje hladno presovanih ulja, ne bi smela da bude viša od 50 °C (Dimić, 2005).

S obzirom na to da se dobija od sirovog semena, hladno presovano ulje semena uljane tikve je po senzorskim svojstvima specifično, a po aromi se bitno razlikuje od devičanskog ulja. Za hladno presovano ulje semena uljane tikve se može reći da je specifičan proizvod našeg podneblja. Evidentno je da je proizvodnja semena uljane tikve golice, kao i proizvodnja i



potrošnja tikvinog ulja poslednjih godina u stalnom porastu (Dimić, 2005; Vujasinović i sar. 2010).

2.5. Fizičko-hemijske karakteristike tikvinog ulja

Fizičko-hemijske karakteristike su veoma značajni parametri svakog ulja s obzirom na to da ukazuju, ne samo na osobine ispitivanog ulja, već i na kvalitet i mogućnost njegove primene. Jodni i saponifikacioni broj, indeks refrakcije, zapreminska masa i sadržaj neosapunjivih materija, predstavljaju posebno bitne karakteristike ulja i služe za njegovu identifikaciju.

Jodni broj (Jbr) je veoma važna karakteristika ulja ili masti, jer ukazuje na njihovu nezasićenost, tj. prisustvo nezasićenih (najčešće dvostrukih) veza masnih kiselina u molekulu triacilglicerola. On može poslužiti kao kriterijum pri oceni čistoće lipida ili masnih kiselina, tj. služi kao važan pokazatelj za identifikaciju, odnosno dokazivanje vrste i porekla ulja. U tabeli 3 su prikazane vrednosti Jbr po Wijsu za pojedina jestiva biljna ulja (Dimić i Turkulov, 2000; Pravilnik, 2006).

Tabela 3. Jodni broj pojedinih vrsta jestivih biljnih ulja

Vrsta ulja	Jodni broj po Wijsu g/100 g	Vrsta ulja	Jodni broj po Wijsu (g/100 g)
Ulje semena tikve	116 – 128*	Susamovo	104 – 141
Sojino	124 – 139	Suncokretovo	118 – 141
Uljana repica	110 – 126	Palmino ulje	50 – 55
Ulje kukuruznih klica	107 – 134	Ulje palminih koštica	14,1 – 21,0
Maslinovo	80 – 92**	Kokosovo ulje	6,3 – 10,6

* jodni broj po Hanušu

Prema Pravilniku o kvalitetu i drugim zahtevima za jestivo biljno ulje i masti, margarin i druge masne namaze, majonez i srodne proizvode (Pravilnik, 2006), Jbr ulja semena tikve kreće se od 116 -128 g/100g. Younis i sar. (2000) su kod ispitivanog tikvinog ulja poreklom iz Eritreje odredili Jbr od 123 g/100g, što je u okviru granica propisanih Pravilnikom. Međutim, u



literaturi se mogu naći i vrednosti koje odstupaju od navedenih. El-Adawy (2001) navodi vrednost jodnog broja od 109 g/100g za ispitivano tikvino ulje.

Saponifikacioni broj (Sbr) daje izvestan uvid u sastav lipida. Naime, vrednost Sbr zavisi od dužine lanca masnih kiselina u molekulu triacilglicerola. Masti sa niskomolekularnim masnim kiselinama imaju visok Sbr za razliku od masti koje u svom sastavu imaju masne kiseline dugačkog lanca. Sbr je karakteristična veličina za identifikaciju vrste ulja i kreće se u granicama navedenim u tabeli 4 (Dimić i Turkulov, 2000; Pravilnik, 2006).

Tabela 4. Saponifikacioni broj pojedinih vrsta jestivih biljnih

Vrsta ulja	Saponifikacioni broj (mgKOH/g)	Vrsta ulja	Saponifikacioni broj (mgKOH/g)
Ulje semena tikve	187 – 197	Susamovo	187 – 195
Sojino	189 – 195	Suncokretovo	188 – 194
Repičino	182 – 193	Palmino ulje	190 – 209
Ulje kukuruznih klica	187 – 195	Ulje palminih koštica	230 – 254
Maslinovo	185 - 198	Kokosovo ulje	248 - 265

Sbr tikvinog ulja, prema Pravilniku (2006), se kreće u granicama od 187-197 mgKOH/g. U literaturi se mogu naći različiti podaci. El-Adaway (2001), za tikvino ulje poreklom iz Egipta, navodi Sbr od 206 mg KOH/g, dok Younis (2000), za tikvino ulje iz Eritreje, navodi Sbr od 132,33 mg KOH/g. Marković i Bastić (1976) navode da se Sbr kod osamnaest ispitivanih uzoraka tikvinog ulja kretao od 121,0 do 126,0 mg KOH/g.

Indeks refrakcije je odnos brzine svetlosti određene talasne dužine u vakuumu prema brzini iste svetlosti u ispitivanoj supstanci. U praksi se umesto brzine svetlosti u vakuumu uzima brzina svetlosti u vazduhu. Ako nije drugačije utvrđeno, koristi se srednja talasna dužina natrijumove D – linije (589,6 nm). Indeks refrakcije date supstance zavisi od talasne dužine upadne svetlosti i temperature i karakteristična je veličina koja se nalazi u određenim granicama za datu vrstu ulja. Iz tog razloga i može poslužiti kao karakteristika za identifikaciju.



Indeks refrakcije zavisi i od stepena nezasićenosti, odnosno, jednog broja, zatim od odnosa *cis/trans* konfiguracije masnih kiselina, kao i od stepena oksidacije ulja. U tabeli 5 su prikazane vrednosti indeksa refrakcije za pojedina jestiva biljna ulja (Dimić i Turkulov, 2000; Pravilnik, 2006).

Tabela 5. Indeks refrakcije pojedinih vrsta jestivih biljnih ulja

Vrsta ulja	Indeks refrakcije N_D^{40}	Vrsta ulja	Indeks refrakcije N_D^{40}
Ulje semena tikve	1,474 – 1,475	Susamovo	1,465 – 1,469
Sojino	1,466 – 1,470	Suncokretovo	1,461 – 1,468
Repičino	1,465 – 1,467	Palmino ulje	1,454 – 1,456
Ulje kukuruznih klica	1,465 – 1,468	Ulje palminih koštica	1,448 – 1,452
Maslinovo	1,460 – 1,463	Kokosovo ulje	1,448 – 1,450

Marković i Bastić (1976) navode vrednosti za indeks refrakcije tikvinog ulja koje su se kretale od 1,472 – 1,474. Younis (2001), u ispitivanom tikvinom ulju poreklom iz Afrike navodi vrednost za indeks refrakcije od 1,469.

Neosapunjive materije obuhvataju sve one prirodne sastojke masti i ulja, takozvane negliceridne komponente, čija je rastvorljivost u vodi, nakon saponifikacije, veoma mala, ali se dobro rastvaraju u svim organskim rastvaračima. Shodno ovome, u neosapunjive materije se ubrajaju: viši alifatični ugljovodonici, steroli, karotenoidi, terpeniski alkoholi, viši masni alkoholi voskova, liposolubilni vitamini i sl. Sadržaj neosapunjivih materija zavisi od sirovine, procesa dobijanja i rafinacije ulja, kao i od rastvarača koji se koristi pri njihovom određivanju. Kod sirovih ulja sadržaj neosapunjivih materija se obično kreće od 2 do 20 g/kg, a najčešće je oko 10 g/kg. Neosapunjive materije se uglavnom razmatraju kao karakteristika za identifikaciju i obavezno su uključene u zakonske propise. Prema Pravilniku (2006) sadržaj neosapunjivih materija u tikvinom ulju kreće se od 8 do 12 g/kg.

U tabeli 6 su navedeni podaci za sadržaji neosapunjivih materija pojedinih jestivih biljnih ulja (Dimić i Turkulov, 2000; Pravilnik, 2006).

**Tabela 6.** Sadržaj neosapunjivih materija pojedinih vrsta jestivih biljnih ulja

Vrsta ulja	Neosapunjive materije (g/kg)	Vrsta ulja	Neosapunjive materije (g/kg)
Ulje semena tikve	8 - 12	Susamovo	≤ 15
Sojino	≤ 15	Suncokretovo	≤ 15
Repičino	≤ 20	Palmino ulje	≤ 12
Ulje kukuruznih klica	≤ 28	Ulje palminih koštica	≤ 10
Maslinovo	≤ 15	Kokosovo ulje	≤ 15

Sadržaj neosapunjivih materija kod uzoraka tikvinog ulja koja su ispitivali Marković i Bastić (1976) se kretao od 5 do 7 g/kg i nešto je niži u odnosu na vrednosti navedene u Pravilniku (2006). Nakić i sar. (2006) navode nešto viši sadržaj neosapunjivih koji se kretao od 17,5 do 25,3 g/kg i zavisio je od postupka dobijanja ulja. Naime, ulje dobijeno postupkom ekstrakcije u laboratorijskim uslovima imalo je viši sadržaj neosapunjivih materija u odnosu na ulje dobijeno u industrijskim uslovima (presovano ulje).

Merenjem mase određene zapremine ulja na datoj temperaturi dobija se **zapreminska masa ulja**. Relativna zapreminska masa se izražava u g/cm^3 ili kg/m^3 . U tabeli 8 su date vrednosti relativnih zapreminskih masa pojedinih jestivih biljnih ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Tabela 7. Relativne zapreminske mase pojedinih vrsta jestivih ulja

Vrsta ulja	Relativna gustina (20°C/voda 20°C)	Vrsta ulja	Relativna gustina (20°C/voda 20°C)
Ulje semena tikve	0.919 – 0.923	Susamovo	0.915 – 0.923
Sojino	0.919 – 0.925	Suncokretovo	0.918 – 0.923
Repičino	0.914 – 0.920	Palmino ulje*	0.891 – 0.899
Ulje kukuruznih klica	0.917 – 0.925	Ulje palminih** koštica	0.899 – 0.914
Maslinovo	0.910 – 0.916	Kokosovo ulje**	0.908 – 0.921

* relativna zapreminska masa određena na temperaturi od 50 °C

** relativna zapreminska masa određena na temperaturi od 40 °C



2.6. Glavne komponente ulja semena tikve

Biljna ulja zauzimaju posebno mesto u ishrani ljudi, pre svega zbog esencijalnih masnih kiselina i određenih sastojaka koji su minorni po svom sadržaju, ali su izuzetno značajni u kvalitetnoj ishrani.

Glavne komponente biljnih ulja su triacilgliceroli, koji su zastupljeni sa oko 97%, a ostalo čine uglavnom negliceridne komponente, čije prisustvo je od velike važnosti za stabilnost i nutritivnu vrednost biljnih ulja (Griffith i sar., 1997).

2.6.1. Triacilgliceroli

Triacilgliceroli, ranije nazivani trigliceridi, predstavljaju molekul glicerola esterifikovan sa tri masne kiseline.

Triacilgliceroli u organizmu stvaraju energetske depoe iz kojih se, zavisno od potrebe organizma, oslobađaju masne kiseline, a iz njih procesom oksidacije energija neophodna za život ćelije. Kvalitet i primena raznih ulja i masti u velikoj meri zavisi od njihovih fizičkih svojstava koje, uglavnom, određuju vrsta i položaj masnih kiselina u molekulu triacilglicerola (Matijašević, 1980).

Masne kiseline

Masne kiseline su gradivni elementi acilglicerola i drugih klasa lipida, kao što su: fosfolipidi, glikolipidi, voskovi i dr. Sastoje se od ugljenika, vodonika i kiseonika koji su povezani u ugljenikov lanac sa karboksilnom grupom na kraju. Postoji više podela masnih kiselina.

Prema broju ugljenikovih atoma masne kiseline su podeljene na:

1. masne kiseline kratkog lanca, sa najviše 8 ugljenikovih atoma
2. masne kiseline srednjeg lanca, sa 8 do 12 ugljenikovih atoma
3. masne kiseline dugačkog lanca, sa više od 12 ugljenikovih atoma.

Prema broju dvostrukih veza dele se na:

1. zasićene (nemaju dvostrukih veza u ugljenikovom lancu),
2. mononezasićene (imaju jednu dvostruku vezu u lancu ugljenika) i
3. polinezasićene (dve do šest dvostrukih veza u lancu).

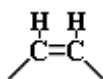
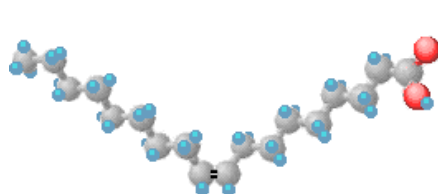
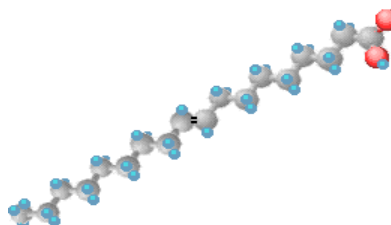


U tabeli 8 navedene su neke od zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina.

Tabela 8. Uobičajeno ime, hemijski nazivi i tipični izvori masnih kiselina (Handbook, 1994)

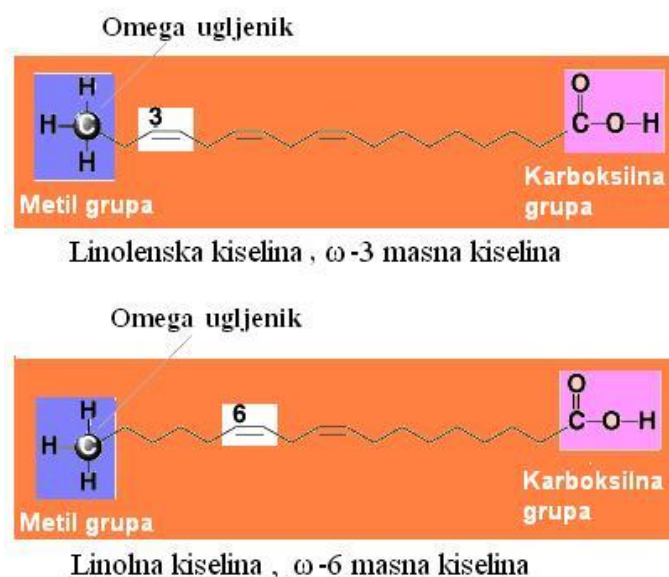
Uobičajeno ime masnih kiselina	Broj C atoma	Duple veze	Hemijski naziv	Tipičan izvor
Buterna	4	0	Butanonska	puter
Kaprnska	6	0	Heksanonska	puter
Kaprilna	8	0	Oktanonska	kokosovo ulje
Kaprinska	10	0	Dekanonska	kokosovo ulje
Laurinska	12	0	Dodekanonska	kokosovo ulje
Miristinska	14	0	Tetradekanonska	ulje palminih koštica
Palmitinska	16	0	Heksadekanska	palmino ulje
Palmitooleinska	16	1	9-heksadekanska	životinjske masti
Stearinska	18	0	Oktadekanska	životinjske masti
Oleinska	18	1	9-oktadekanska	maslinovo ulje
Linolna	18	2	9,12-oktadekadienska	suncokretovo ulje,
α -linolenska (ALA)	18	3	9,12,15-oktadekatrienska	laneno ulje
γ -linolenska (GLA)	18	3	6,9,12-oktadekatrienska	borago ulje
Arahidinska	20	0	Eikosaenska	ulje kikirikija, riblje ulje
Gadoleinska	20	1	9-eikosaenska	riblje ulje
Arahidonska (AA)	20	4	5,8,11,14-eikosatetraenska	masnoće iz jetre
Eikosapentaenska	20	5	5,8,11,14,17-eikosapentaenska	riblje ulje
Behenska	22	0	Dokosaenska	ulje uljane repice
Eruka	22	1	13-dokosaenska	ulje uljane repice
Dokosaheksaenska	22	6	4,7,10,13,16,19-dokosaheksaenska	riblje ulje
Lignocerinska	24	0	Tetrakosaenska	u malim količinama u svim mastima

U odnosu na prostornu orijentaciju dela masnih kiselina oko nezasićene veze postoje *cis* – i *trans* – oblik masne kiseline:

*Cis* oblik*Trans* oblik*Cis*-9-oktadekanska kiselina
(Oleinska kiselina)*Trans*-9-oktadekanska kiselina
(Elaidinska kiselina)

Trans oblici nezasićenih veza su termodinamički znatno stabilniji nego *cis*, čime se i objašnjava mogućnost stvaranja *trans* izomera tokom termičkog tretmana ulja pri rafinaciji i u fazi deodorizacije. Naime, mnogobrojne eksperimentalne studije, kao i studije izvedene na ljudima, poslednjih godina su pokazale da *trans* masne kiseline značajno utiču na nivo pojedinih frakcija lipoproteina u krvi, što ima za posledicu ubrzani razvoj ateroskleroze i koronarnih bolesti.

Posebno važna grupa masnih kiselina su takozvane **esencijalne masne kiseline**. Naziv „esencijalne“, nose iz razloga što ne mogu biti sintetisane u ljudskom organizmu, već se unose isključivo preko hrane, najčešće putem biljnih ulja. Kao prefiks ove masne kiseline u nazivu imaju slova grčkog alfabeta (α , β , γ ,... ω) kojima je obeležen položaj ugljenikovih atoma u odnosu na karboksilnu grupu, a broj koji prati grčko slovo precizira položaj dvostrukih veza. Sa "alfa" je obeležen ugljenikov atom koji je najbliži karboksilnoj grupi, a sa "omega" ugljenikov atom na kraju lanca jer je omega poslednje slovo u grčkom alfabetu. Na primer, linolna kiselina je ω -6 masna kiselina jer ima dvostruku vezu na šestom ugljenikovom atomu od "omega" ugljenikovog atoma (slika 7). Slično tome, α -linolenska kiselina je ω -3 masna kiselina budući da ima dvostruku vezu na trećem ugljenikovom atomu od "omega" ugljenikovog atoma (slika 7). Za ω -3 i ω -6 masne kiseline se koristi i naziv n-3 i n-6 masne kiseline (Handbook, 1993).



Slika 7. Strukturne formule linolenske (ω -3) i linolne (ω -6) masne kiseline

Pedesetih godina prošlog veka počela su istraživanja veze između faktora ishrane i pojedinih bolesti, na osnovu kojih su Keys i sar. (1957) uočili vezu između sadržaja holesterola i vrste masti koje se unose ishranom, s jedne strane, i pojave srčanih obolenja sa druge strane. Na osnovu ovih istraživanja donete su prve preporuke o smanjenju unosa masti u ishrani, pre svega zasićenih masti i holesterola. Četrdeset godina kasnije sprovedene su dve obimne studije, Nurses' Health Study i Health Professionals' Follow-up Study, u kojima je u višegodišnjim istraživanjima učestvovalo preko 121 000 ispitanika, odnosno 51 000 ispitanika. Na osnovu ovih studija izveden je zaključak da je prevencija kardiovaskularnih obolenja (KVO) u velikoj meri moguća uz odgovarajući način ishrane i života. Prema rezultatima prve studije, ukupna količina masti nema značajan uticaj na rizik od KVO, ali vrsta pojedinih masti, posebno zasićene i *trans* masne kiseline, su u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa povećanim rizikom. Istovremeno sa istraživanjima uticaja lipida hrane na povećan rizik od pojedinih bolesti, istraživani su i povoljni fiziološki efekti pojedinih lipida na organizam. Do 1929. godine se verovalo da lipidi imaju samo energetske ulogu u organizmu, da bi iste godine Burr otkrio esencijalne masne kiseline kao neophodne nutrijente za čoveka (Šobajić, 2003a; Šobajić, 2003b). U tabeli 9 dat je sastav masnih kiselina ulja semena tikve na osnovu različitih literaturnih izvora.

**Tabela 9.** Sastav masnih kiselina ulja semena tikve (% m/m)

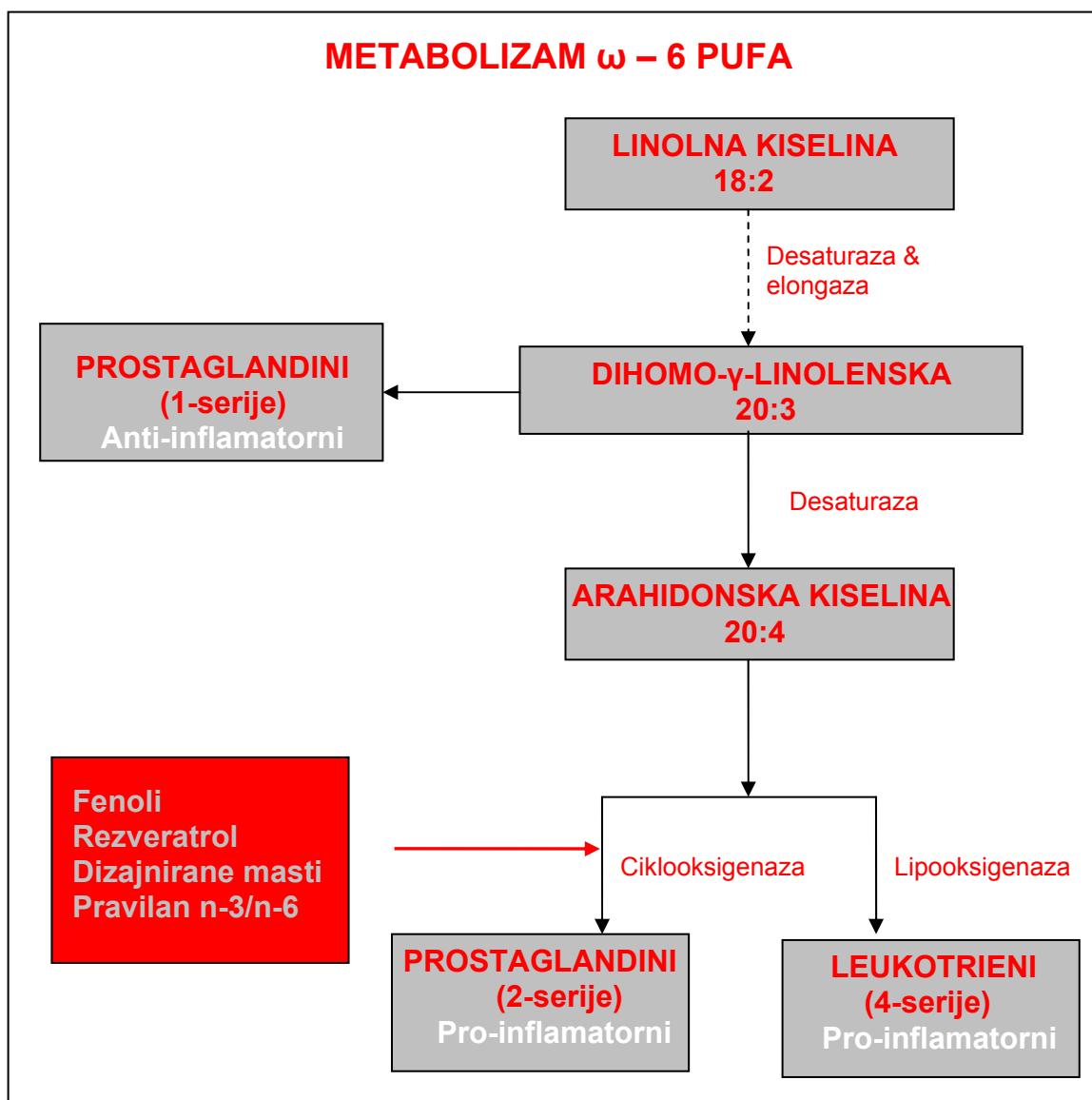
Masna kiselina	Karlović i sar. (2001)	Vukša i sar. (2003)	Vujsinović i sar. (2010)	Parry i sar. (2006)	Nakić i sar. (2006)	
					golica	sa ljuskom
C _{14:0}	0,11	-	0,01	0,1	0,10	0,08
C _{16:0}	11,86	14,15	10,21	8,9	12,01	12,00
C _{18:0}	7,30	7,59	4,54	6,4	5,25	4,97
C _{20:0}	0,56	-	0,28	0,5	0,32	0,30
C _{22:0}	0,18	0,11	-	-	0,08	0,08
Ukupno zasićene	20,01	21,85	15,04	15,9	17,76	17,43
C _{16:1}	0,11	-	-	0,1	0,13	0,17
C _{18:1}	40,55	34,97	42,07	36,3	35,12	30,46
C _{20:1}	0,18	-	-	0,4	0,09	0,08
Ukupno mononezasićene	40,84	34,97	42,07	36,8	35,34	30,71
C _{18:2 n-6}	38,61	42,97	43,68	47,2	46,58	51,51
C _{18:3 n-3}	0,18	0,10	0,16	0,2	0,25	0,25
Ukupno polinezasićene	38,79	43,97	43,84	47,4	46,83	51,76

Ulje semena uljane tikve pripada grupi ulja visoke biološke vrednosti zbog povoljnog sastava masnih kiselina i prisustva brojnih komponenti koje pokazuju pozitivne efekte poput: antiinflamatornog, diuretskog, antimikrobnog, blokirajući slobodne radikale i sl. Sastav masnih kiselina može da varira u zavisnosti od više faktora kao što su: sorta, podneblje gde se tikva uzgaja, klimatski uslovi, stadijum zrelosti, postupak dobijanja ulja i dr. (Griffith i sar., 1997; Younis i sar., 2000; Siegmund i Murkovic, 2004).

Prema većini literaturnih podataka najzastupljenije masne kiseline u ulju semena tikve su linolna (C_{18:2}), oleinska (C_{18:1}), palmitinska (C_{16:0}) i stearinska (C_{18:0}). Ove četiri masne kiseline čine 98% od ukupnog sadržaja masnih kiselina, dok je sadržaj ostalih ispod 0,5% (Murkovic i sar., 2004; Nakić i sar., 2006; Vujsinović i sar., 2010).



Ulje semena uljane tikve sadrži više od 80% nezasićenih masnih kiselina. Posebno je visok sadržaj polinezasićenih (PUFA) (45,6%) u odnosu na sadržaj mononezasićenih (MUFA) (35,9) i zasićenih (SFA) (18,5%) masnih kiselina (Fruhirth i sar., 2003). Sadržaj mononezasićenih odnosno polinezasićenih masnih kiselina može da varira u zavisnosti od sorte. Sadržaj oleinske kiseline je bio viši u odnosu na sadržaj linolne kiseline u ulju dobijenom od golosemenih sorti, kako navode Nakić i sar. (2006), što se odrazilo i na odnos mononezasićenih prema polinezasićenim masnim kiselinama. Odnos mononezasićenih prema polinezasićenim je takođe bio viši kod ulja iz golosemenih sorti u odnosu na ulje iz sorti sa ljuskom (oko 0,75 odnosno 0,60). S obzirom na to da pripada uljima sa visokim sadržajem nezasićenih masnih kiselina, ulje semena uljane tikve se kvalifikuje kao idealna komponenta nutritivno i biološki vredne ishrane. Upravo iz tog razloga tikvino ulje se preporučuje i kao namirnica koja značajno doprinosi poboljšanju opšteg zdravstvenog stanja ljudi. Visok sadržaj linolne, esencijalne masne kiseline, je veoma važno za nutritivnu vrednost tikvinog ulja. Linolna kiselina je neophodna u ljudskom organizmu jer je gradivni element ćelijskih membrana, hormona i vitamina D (Fu i sar., 2006). U metaboličkom putu linolne kiseline, delovanjem enzima desaturaza i elongaza nastaje dihomo- γ -linolenska kiselina, koja je prekursor prostaglandina 1-serije koji su okarakterisani kao „korisni“, za razliku od prostaglandina 2-serije koji se smatraju “lošim” ili “nezdravim” i odgovornim za hronične zapaljenske procese i agregaciju krvnih pločica (slika 8). Daljom desaturacijom iz dihomo- γ -linolenske nastaje arahidonska kiselina. Arahidonska je, pored dokosaheksaenske kiseline (DHA, 22:6 n-3), veoma bitna ne samo za funkcionisanje i održavanje nervnog sistema već i za prenatalni razvoj mozga, što se odražava na nivo inteligencije i sposobnost socijalnog ponašanja u kasnijem životu. DHA i arahidonska kiselina se ugrađuju u lipide nervnog tkiva i retine i prenose se kroz placentu iz majke u fetus. Novi podaci ukazuju i na smanjenje količine DHA i arahidonske kiseline u mozgu tokom procesa starenja (Haumann, 1997; Crawford i sar., 1997).



Slika 8. Metabolički put linolne (ω -6) masne kiseline (Haumann, 1997)

2.7. Negliceridne komponente biljnih ulja

Pod negliceridnim komponentama biljnih ulja i masti se podrazumevaju one komponente koje ne podležu reakciji sa alkalijama, tj. saponifikaciji. Sadržaj ovih komponentata u mastima i uljima je nizak i kreće se u opsegu od 1 do 2%. Izuzetak čine neka biljna ulja, kao što je ulje soje i pamuka, gde je sadržaj ovih komponentata viši i može da bude i 3,5%. Negliceridni sastojci karakteristični za biljna ulja i masti su tokoferoli, steroli, fosfatidi, pigmenti, pri čemu njihov sadržaj znatno varira pod uticajem više faktora. Takođe, postoje

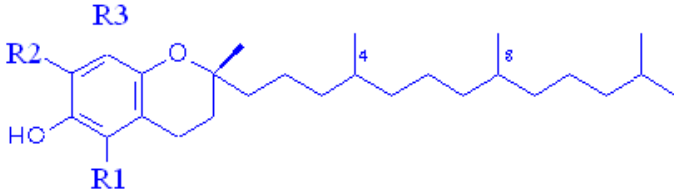
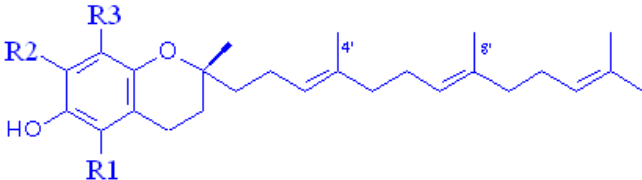


negliceridne komponente karakteristične samo za određena ulja i masti npr. sezamol u sezamovom ulju, gosipol u pamukovom ulju itd. (Dimić, 2005).

2.7.1. Tokoferoli i tokotrienoli

Tokoferoli i tokotrienoli pripadaju negliceridnim komponentama biljnih ulja čiji je sadržaj i sastav od posebnog značaja jer utiče na biološku vrednost ulja i doprinosi oksidativnoj stabilnosti. Poznato je osam supstanci koje predstavljaju grupu prirodnih tokoferola i tokotrienola. Članovi svake serije obeležavaju se kao α , β , γ i δ izomeri, prema broju i položaju metil grupa. Razlika u strukturi tokoferola i tokotrienola je u zasićenosti bočnog niza, kao što je prikazano u tabeli 10 (Schuler, 1990).

Tabela 10. Strukturne formule tokoferola i tokotrienola

Jedinjenje	Formula i molekulska masa	Struktura
		TOKOFEROLI
tokol	$C_{26}H_{44}O_2$: 388,64	$R^1=R^2=R^3=H$
8-metiltokol, δ -tokoferol	$C_{27}H_{46}O_2$: 402,67	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3$
5,8-dimetiltokol, β -tokoferol	$C_{28}H_{48}O_2$: 416,69	$R^1=R^3=CH_3, R^2=H$
7,8-dimetiltokol, γ -tokoferol	$C_{28}H_{48}O_2$: 416,69	$R^1=H, R^2=R^3=CH_3$
5,7,8-trimetiltokol, α -tokoferol	$C_{29}H_{50}O_2$: 430,72	$R^1=R^2=R^3=CH_3$
		TOKOTRIENOLI
tokotrienol		
8-metil-tokotrienol, δ -tokotrienol	$C_{27}H_{40}O_2$: 396,62	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3$
5,8-dimetil-tokotrienol, β -tokotrienol	$C_{28}H_{42}O_2$: 410,65	$R^1=R^3=CH_3, R^2=H$
7,8-dimetil-tokotrienol, γ -tokotrienol	$C_{28}H_{42}O_2$: 410,65	$R^2=R^3=CH_3, R^1=H$
5,7,8-trimetil-tokotrienol, α -tokotrienol	$C_{29}H_{44}O_2$: 424,67	$R^1=R^2=R^3=CH_3$

Tokoferoli su termostabilna, viskozna „ulja“, svetložute boje i bez mirisa. U prisustvu svetlosti podležu blagoj oksidaciji, što utiče na slabu



promenu boje. Nerastvorljivi su u vodi, ali su lako rastvorljivi u organskim rastvaračima (aceton, etar, hloroform, etanol) i lipidima. S obzirom da usporavaju proces autooksidacije, prisustvo tokoferola ima veliki značaj za stabilnost biljnih ulja. Oni su široko rasprostranjeni u biljnom svetu i predstavljaju najznačajnije prirodne antioksidanse. Imaju sposobnost da stabilizuju slobodne radikale i transformišu perokside u stabilne proizvode, čime se zaustavlja tok lančane reakcije (Schuler, 1990).

Antioksidativno delovanje tokoferola se zasniva na elektron-donorskim osobinama hromanolnog prstena. Tokoferoli deluju kao donori vodonika, otpuštaju H atom koji se vezuje za peroksi radikal ($\text{ROO}\cdot$) molekula nezasićene masne kiseline pri čemu nastaje hidroperoksid ROOH i tokoferil radikal.



Tokoferil radikal ($\text{TO}\cdot$) ima manju sposobnost da propagira peroksidaciju u poređenju sa peroksi radikalom. Zapravo tokoferil radikal reaguje sa drugim peroksi radikalom [2] ili tokoferil radikalom [3] formirajući stabilnije proizvode.



Pored uloge u zaštiti ulja od oksidacije, tokoferoli deluju kao snažni antioksidanti u ljudskom organizmu. Stabilizujući slobodne radikale, koji oštećuju lipide u ćelijskim membranama, preventivno deluju kada su u pitanju kancer i kardiovaskularna oboljenja, „podižu“ imunitet i usporavaju proces starenja (Wang i Quinn, 1999).

Tokoferoli pripadaju prirodnim monofenolnim antioksidantima. α -tokoferol pokazuje najjaču biološku aktivnost *in vivo* i najslabiji antioksidativni efekat u uljima i mastima *in vitro*, dok obrnuto, γ -tokoferol, a pogotovo δ -tokoferol, pokazuju najizraženije antioksidativne sposobnosti *in vitro*, ali i slabu biološku aktivnost *in vivo* (Jovanović i Milovanović, 2005).



Antioksidativna aktivnost izomera tokoferola u procesima *in vitro* opada sledećim redosledom: $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ (Burton i Ingold, 1981).

Određivanje sadržaja pojedinačnih izomera tokoferola (α , β , γ , δ) od izuzetnog je značaja, kako zbog antioksidativnog potencijala koji poseduju i njihove nutritivne vrednosti, tako i pozitivnog uticaja na ljudski metabolizam (Haumann, 1997).

Zapaženo je relativno veliko variranje u količini ukupnih tokoferola u ulju semena tikve, što se objašnjava uticajem genotipova i uslova gajenja, kao i postupka dobijanja ulja. Ukupan sadržaj tokoferola u ulju semena tikve-golice, prema podacima koje su dali Karlović i sar. (2001) je bio 650 mg/kg, dok se u literaturi mogu naći i podaci od 840 mg/kg (Karleskind, 1996) i 766 mg/kg (Vukša i sar., 2003).

Međutim, bez obzira na variranje ukupnog sadržaja, sastav tokoferola u ulju semena tikve je prilično stalan. Dominantni izomeri tokoferola u ulju semena tikve su γ - i α -izomeri. Visoko kvalitetno ulje semena uljane tikve može imati sadržaj γ - tokoferola do 800 $\mu\text{g/g}$ ulja, dok se sadržaj α - tokoferola kreće od 18 do 282 $\mu\text{g/g}$. β - i δ -tokoferoli se javljaju u vrlo malim koncentracijama. (Schuster i sar., 1983; Shahidi i Shukla, 1996; Murković i sar., 1996; Willner i sar., 1997; Suturović i Marjanović, 1998; Fruhwirth i sar., 2003). Stevenson i sar. (2007) navode da se sadržaj γ -tokoferola u 12 ispitivanih uzoraka tikvinog ulja kretao od 74,9 do 492,8 $\mu\text{g/g}$, a sadržaj α -tokoferola od 27,1 do 75,1 $\mu\text{g/g}$. U ovim uzorcima sadržaj δ -tokoferola bio daleko viši nego sadržaj γ - i α - tokoferola i kretao se od 35,3 do 1109,7 $\mu\text{g/g}$.

γ - i α -tokotrienoli su u ulju semena tikve prisutni u zanemarljivim koncentracijama koje je teško kvantifikovati (Murkovic i sar., 2004; Fruhwirth i Hermetter, 2007; Fruhwirth i Hermetter, 2008).

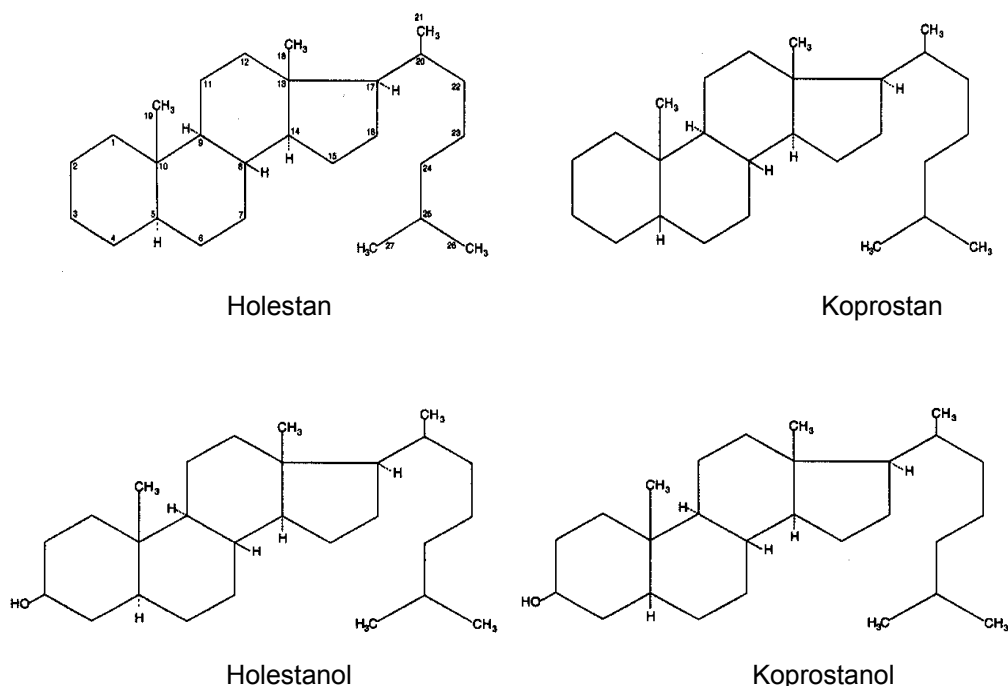
2.7.2. Fitosteroli

Steroli takođe pripadaju negliceridnim komponentama biljnih ulja. Prisutni su u veoma malim koncentracijama (pripadaju minornim komponentama biljnih ulja) i izdvajaju se iz frakcije neosapunjivih materija.

Steroli su visokomolekulski policiklični alkoholi u čijoj strukturnoj osnovi je ciklopentanoperhidrofenantren.



Prirodni steroli su derivati aromatično-alifatičnih ugljovodonika holestana i koprostana. Razlika između holestana i koprostana je u tome što je kod holestana vodonikov atom u položaju 5 ispod ravni, a kod koprostana iznad ravni. Supstitucijom vodonikovog atoma u položaju 3, u molekulu holestana, hidroksilnom grupom nastaje sterol koji se naziva holestanol ili dihidroholesterol. Takođe, na isti način iz koprostana nastaje sterol koji se naziva koprostanol ili koprosterol (slika 9).



Slika 9. Strukturne formule holestana, koprostana, holestanola i koprostanola

Svi steroli su visokomolekularni policiklični alkoholi i imaju hidroksilnu grupu u položaju 3, bez obzira da li su derivati holestana ili koprostana. Pojedini steroli se međusobno razlikuju po broju i položaju dvostrukih veza u osnovnom jezgru ili bočnom nizu, po različitim supstituentima u bočnom nizu kao i orijentaciji vodonikovih atoma ili grupa vezanih za ugljenikov skelet (Nes i McKean, 1977).

Steroli se dele u 3 grupe:

1. Zoosteroli (animalni steroli)
2. Fitosteroli (biljni steroli)
3. Mikro-steroli (bakterijski steroli)



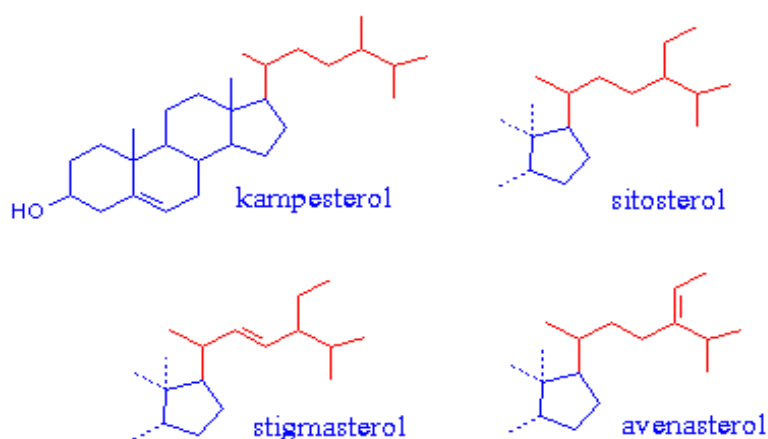
Zoosteroli su steroli životinjskog porekla. Najpoznatiji predstavnik zoosterola je holesterol. U većim količinama se nalazi u nervnom tkivu, žutom telu i kori nadbubrežne žlezde. Nalazi se u krvi i žuči. Glavni je sastojak žučnog kamenca, odakle je prvi put izolovan i odakle potiče njegovo ime: hole-žuč i sterol-čvrst.

U svim namirnicama životinjskog porekla holesterol je osnovni sterol i može biti zastupljen u veoma različitim koncentracijama: 14 mg% u mleku, 1260 mg% u žumancu, 70 mg% u svinjskom mesu.

Fitosteroli su steroli biljnog porekla. Prvi fitosterol izdvojio je Hesse 1878. godine iz Kalabarskog pasulja (*Phytostigma venenosum*) i nazvao ga je "fitosterin". Ovo jedinjenje su kasnije, Windaus i Hault 1906. godine, nazvali stigmasterol. Preimenovanje u termin "fitosteroli" predložio je Thoms 1897. godine za sve sterole biljnog porekla koji obuhvataju biljne sterole i biljne stanole. Biljni stanoli prisutni su u prirodi u manjoj meri od fitosterola i to su zasićeni derivati biljnih sterola. U biljkama se fitosteroli nalaze u slobodnom obliku, kao sterol-estri (uglavnom sa masnim kiselinama), kao sterol-glikozidi i acilovani sterol-glikozidi. U biljnim uljima se uglavnom nalaze u slobodnom obliku ili esterifikovani masnim kiselinama (Nes i McKean, 1977; Bortolomeazzi i sar., 1999; Piironen i sar., 2000).

Prema dvostrukoj vezi u prstenu, fitosteroli se obično dele na $\Delta 5$ i $\Delta 7$ sterole. Većina biljaka sadrži $\Delta 5$ sterole, dok su $\Delta 7$ steroli specifični za svega nekoliko biljnih familija, kao što su npr. Cucurbitaceae i Theaceae (Breinhölder i sar., 2002).

Do sada je identifikovano više od 200 različitih tipova fitosterola u biljnim vrstama, a najzastupljeniji su: stigmasterol, β -sitosterol, kampesterol, avenasterol (slika 10).



Slika 10. Strukturne formule najzastupljenijih fitosterola

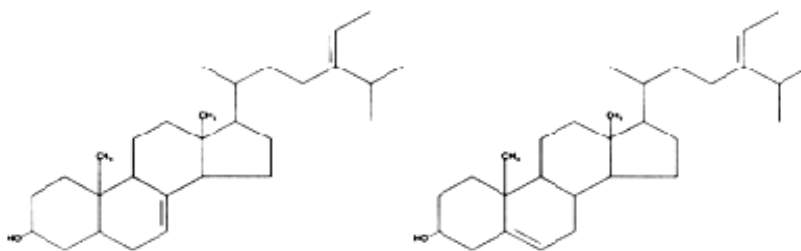
Sastav sterola je specifičan za svako biljno ulje i na osnovu njega može se izvršiti identifikacija biljnih ulja (Gordonand i Miller, 1997, Breinhölder i sar., 2002). U tabeli 11 dat je sastav i sadržaj sterola u pojedinim biljnim uljima prema Pravilniku (2006), dok podataka o sastavu i sadržaju sterola u tikvinom ulju nema.

Tabela 11. Procentualni udeo pojedinih sterola u ukupnom sadržaju sterola u biljnim uljima (%) (Pravilnik, 2006)

Sterol	Ulje suncokreta	Repičino ulje	Sojino ulje	Ulje kukuruzne klice	Palmino ulje
Holesterol	≤7	0,5-1,3	0,6-1,4	0,2-0,6	2,6-6,7
Brasikasterol	ND-0,2	5,0-13,0	ND-0,3	ND-0,2	ND
Kampesterol	7,4-12,9	24,7-38,6	15,8-24,2	18,6-24,1	18,7-27,5
Stigmasterol	8,0-11,5	ND-0,7	14,9-19,1	4,3-7,7	8,5-13,9
β-sitosterol	56,2-65,0	45,1-57,9	51,7-57,6	54,8-66,6	50,2-62,1
Δ ⁵ -avenasterol	ND-6,9	3,1-6,6	54,8-66,6	4,2-8,2	ND-2,8
Δ ⁷ -stigmasterol	7,0-24,0	ND-1,3	4,2-8,2	1,0-4,2	0,2-2,4
Δ ⁷ -avenasterol	3,1-6,5	ND-0,8	1,0-4,2	0,7-2,7	ND-5,1
Ostalo	ND-5,3	ND-4,2	0,7-2,7	ND-2,4	ND
Ukupni steroli (mg/kg ulja)	2437- 4545	4824-11276	1837-4089	7950-22150	376-617



Za većinu biljnih ulja karakteristični su $\Delta 5$ steroli, dok su u ulju semena tikve dominantni $\Delta 7$ steroli (slika 11).



Slika 11. Strukturne formule $\Delta 7$ - i $\Delta 5$ - avenasterola

Upravo prisustvo ove grupe sterola, s obzirom da su razvijene analitičke metode za razdvajanje $\Delta 7$ od $\Delta 5$ sterola, omogućava da se utvrdi da li je skupoceno tikvino ulje falsifikovano nekim jeftinijim uljem, kao što je suncokretovo ili ulje semena repice. Naime, intezivna tamno-zelena boja i karakterističan miris veoma otežavaju potrošačima da detektuju prisustvo druge vrste ulja, čak i kada su zastupljeni u većoj količini (Garg i Nes, 1986; Gordonand i Miller, 1997; Mandl i sar., 1999; Breinhölder i sar., 2002).

Prema podacima koje su dali Fruhwirth i Hermetter (2007), u ulju semena tikve golice, *C. pepo* subsp. *Pepo* var. *Styriaca*, ukupan sadržaj fitosterola se kretao od 3,5 – 4,0 mg/g ulja. Najzastupljeniji je bio spinasterol (Δ -7,22-stigmastadienol) sa sadržajem od 447,8 $\mu\text{g/mL}$, zatim Δ 7,22,25 stigmastatrienol 427,5 mg/mL, Δ 7, 25 –stigmastadienol+ Δ 7-stigmastenol sa sadržajem od 395,5 mg/mL, Δ 7-avenasterola je bilo 230,1 mg/mL, dok je β -sitosterola, kao jedinog predstavnika $\Delta 5$ sterola, bilo svega 84,6 mg/mL. Slične rezultate navode Mandl i sar. (1999), za ispitivanih 147 uzoraka ulja semena tikve *C. pepo* subsp. *Pepo* var. *Styriaca* (spinasterol, 300 mg/mL; Δ -7, 22, 25-stigmastatrienol, 326 mg/mL; Δ 7, 25 –stigmastadienol+ Δ -7-stigmastenol, 310 mg/mL; Δ 7-Avenasterol, 164 mg/mL i β –sitosterol, 58 mg/mL). Date su prosečne vrednosti. Poredeći sadržaj sterola u ulju poreklom iz semena tikve golice i semena sa ljuskom, Nakić i sar. (2006) su došli do podataka da je ukupan sadržaj sterola bio viši kod uzoraka ulja poreklom iz semena sa ljuskom, 3852 mg/kg, dok je kod ulja iz semena golice ukupan sadržaj bio 3172 mg/kg. Dominantan je bio Δ 7,22,25 stigmastatrienol.



Fitosteroli, kao prirodni sastojci biljnih ulja, imaju izuzetan značaj za zdravlje ljudi. Poznato je još od 50-ih godina prošlog veka da fitosteroli pozitivno utiču na snižavanje holesterola (Pollak, 1953). Mnoga istraživanja su dokazala da steroli smanjuju krvni pritisak, pružaju zaštitu od raka debelog creva, dojki i raka prostate (Awad i Fink, 2000; Awad i sar., 2000) i povoljno deluju u lečenju hiperholesterolemije (Mackness i Durrington, 1995; Jones i sar., 1999; Jones i sar., 2000; Hallikainen i sar., 2000)

Prisutni $\Delta 7$ -steroli u ulju semena tikve imaju poseban zdravstveni značaj. Više medicinskih studija je dokazalo da $\Delta 7$ -steroli imaju povoljan efekat kada je u pitanju lečenje poremećaja vezanih za prostatu i mokraćnu bešiku. Naime, benigna hiperplazija prostate je vrlo učestao benigni tumor kod muškaraca koji uzrokuje različite urinarne probleme. Konzervativno lečenje se sprovodi različitim lekovima kao i pomoćnim lekovitim sredstvima, od kojih je najpoznatije ulje semena uljane tikve, upravo zbog svog specifičnog sastava sterola (Schilcher i sar., 1987; Carbin i sar., 1990; Schilcher, 1996; Bracher, 1997; Sabo i sar., 1999; Sabo i sar., 2000).

Pored ovih rezultata, postoje i rezultati o pozitivnim zdravstvenim aspektima $\Delta 7$ -sterola na ćelije kancera debelog creva i dojke u *in vitro* uslovima (Rao i Janezic, 1992; Awad i Fink, 2000). Posebno je važna primena $\Delta 7$ -sterola, odnosno ulja semena tikve, u snižavanju ukupnog i LDL holesterola u plazmi (al-Zuhair i sar., 1997; Hallikainen i sar., 2000; Jones i sar., 2000). Ovaj efekat se objašnjava inhibicijom apsorpcije holesterola u tankom crevu, dok se sami biljni steroli apsorbuju u vrlo maloj meri. Postoje dva mehanizma inhibicije apsorpcije holesterola (Heinemann i sar., 1991; Akihisa i sar. 1992):

1) Ko-precipitacija holesterola i biljnih sterola

U crevnom lumenu holesterol se nalazi u rastvoru sa drugim mastima. Međutim, kako se monogliceridi i masne kiseline apsorbuju iz creva, koncentracija supstanci koje se slabo apsorbuju, kao što su steroli, raste. Kada njihova koncentracija pređe kritičan nivo, slične supstance se talože iz rastvora. Ovo može da se desi i sa holesterolom i biljnim sterolima usled sličnosti u strukturi. Holesterol i biljni steroli su u slobodnom obliku veoma slabo rastvorljivi u mastima i micelama i, ustvari, uzajamno ograničavaju jedan



drugome rastvorljivost. U tom slučaju, što je veća količina biljnih sterola manja je rastvorljivost i, verovatno, veća količina istaloženog holesterola koji u kristalnom obliku ne može biti apsorbovan i izlučuje se fecesom.

2) Micele su efikasne „deterdžent-strukture“ koje rastvaraju lipide koji iz želuca prelaze u tanko crevo. Mešovite micele se sastoje od žučnih soli, fosfolipida, mono-, di- i triglicerida, masnih kiselina, slobodnog holesterola i mikronutrijenata rastvorenih u mastima. Kako micele imaju ograničen kapacitet za nošenje holesterola, supstance strukture slične holesterolu, kao što su biljni steroli, mogu da se „takmiče“ sa holesterolom za to mesto. Povećanje količine biljnih sterola dovodi do sve manje i manje količine holesterola u mešovitim micelama i dovodi do opadanja nivoa apsorpcije holesterola iz creva.

U proseku ljudi ishranom uzimaju oko 200-300 mg dnevno fitosterola, dok vegeterijanci i Japanci prosečno 300-500 mg dnevno. Praistorijski ljudi su uzimali dnevno više od 1 g fitosterola. Poslednja istraživanja su pokazala da ishrana obogaćena fitosterolima u količini od 2-3 g dnevno može doprineti smanjenju LDL holesterola za oko 10-20% (Miettinen i sar., 1995).

2.7.3. Fenolna jedinjenja

U literaturi postoji veliki broj podataka kada je u pitanju sastav masnih kiselina ulja semena tikve, sastav i sadržaj tokoferola i sterola, dok je znatno manje literaturnih podataka koji se odnose na sadržaj i sastav fenolnih jedinjenja prisutnih u semenu i ulju poreklom iz semena tikve.

Međutim, u poslednje vreme je poraslo interesovanje za ovu grupu mikronutritijenata. Razlog tome je što fenolna jedinjenja imaju značajna antioksidativna svojstva i važnu ulogu kao nutritivne komponente u ishrani ljudi (Koski i sar., 2002).

Fenolna jedinjenja, polifenoli, se nalaze gotovo u svim delovima biljaka (listu, cvetu, semenu, polenu, a retko i u korenu). Svoja snažna antioksidativna svojstva ispoljavaju na više načina *in vivo*, kao i *in vitro* i to: prekidanjem lančane reakcije i vezivanjem za radikale lipida koje prevode u stabilnija jedinjenja, zatim kao redukujući i helatni agensi i kao „skevindžeri“ (hvatači) slobodnih kiseoničnih radikala (Pićurić-Jovanović i Milovanović,



2005). S obzirom da poseduju snažna antioksidativna svojstva, fenolna jedinjenja, ukoliko se u dovoljnoj količini unose u organizam, preko voća i povrća, mogu imati veoma povoljan zdravstveni efekat. Naime, mogu delovati anti-alergijski, anti-aterogeno, anti-inflamatorno, mogu sprečavati razvijanje patogenih mikroorganizama, a mogu imati i zaštitnu ulogu kada su u pitanju kardiovaskularna obolenja (Benavente-Garcia i sar. 2000; Manach i sar., 2005; Middleton i sar., 2000; Samman i sar., 1998; Heim i sar., 2002)

Strukturno, fenoli imaju jedan aromatičan prsten, za koji je vezan jedan ili više hidroksilnih supstituenata, na osnovu kojih mogu biti jednostavni do visoko polimerizovani. Bez obzira na strukturnu raznolikost, cela ova grupa jedinjenja se najčešće naziva polifenoli. U prirodi su najčešće prisutna fenolna jedinjenja konjugovano vezana sa mono- ili polisaharidima i mogu, takođe, da budu funkcionalni derivati estara i metil estara. Iako ta strukturna raznolikost dovodi do pojave širokog spektra fenolnih jedinjenja u prirodi, u osnovi mogu biti kategorizovani u nekoliko grupa kao što je dato u tabeli 12 (Harborne i sar., 1999).

Tabela 12. Podela fenolnih jedinjenja po Harborne-u i sar. (1999)

Grupa fenolnih jedinjenja	Struktura
Prosti fenoli, benzokinoni	C_6
Hidroksibenzoeve kiseline	$C_6 - C_1$
Acetofenoni, fenilacetatne kiseline	$C_6 - C_2$
Hidroksicimetne kiseline	$C_6 - C_3$
Naptokinoni	$C_6 - C_4$
Ksantoni	$C_6 - C_1 - C_6$
Antrakinoni	$C_6 - C_2 - C_6$
Flavonoidi, izoflavonoidi	$C_6 - C_3 - C_6$
Lignani, neolignani	$(C_6 - C_3)_2$
Biflavonoidi	$(C_6 - C_3 - C_6)_2$
Lignini	$(C_6 - C_3)_n$
Kondenzovani tanini	$(C_6 - C_3 - C_6)_n$



Spranger (1993) je fenolna jedinjenja podelio na sledeći način:

1. Flavonoidi

- antocijani
 - flavonoli
 - flavan-3-oli
 - proantocijanidoli
- } Tanini

2. Neflavonoidi

- a) fenolkarbonske kiseline
- b) derivati cimetine kiseline
- c) derivati benzojeve kiseline

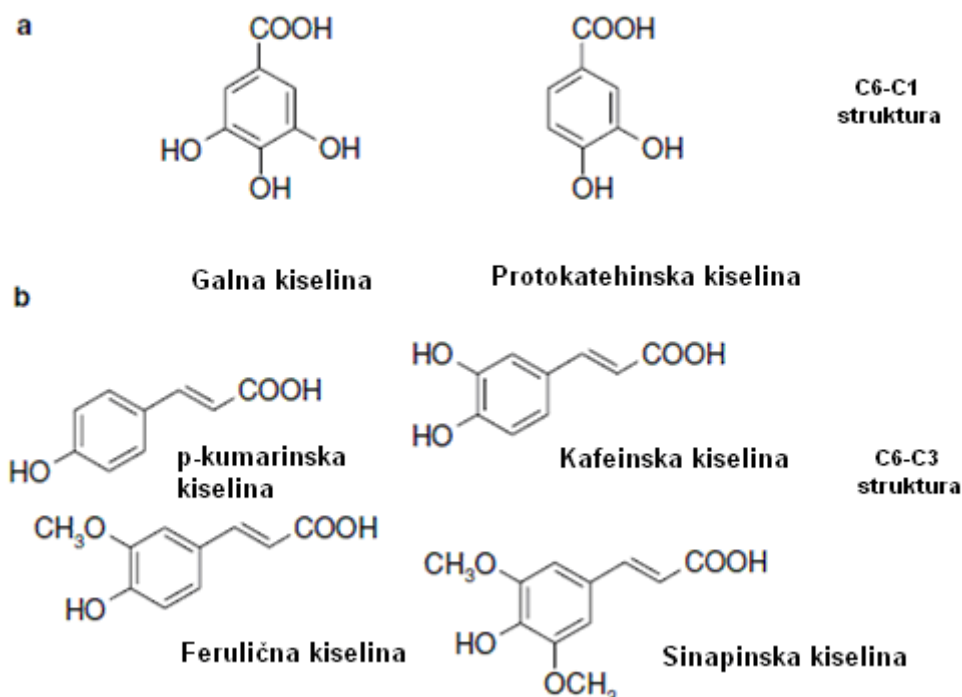
3. Isparljiva fenolna jedinjenja

Od navedenih grupa fenolnih jedinjenja, fenolne kiseline, flavonoidi i tanini, su najčešće prisutni u ljudskoj ishrani (King i Young, 1999).

Fenolne kiseline se dele na dve podgrupe:

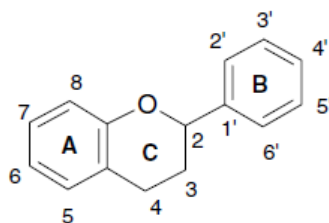
- a) jedinjenja hidroksibenzojeve kiseline i
- b) jedinjenja hidroksicimetine kiseline.

Hidroksibenzojevim kiselinama pripadaju: galna, *p*-hidroksibenzojeva kiselina, protokatehinska, vanilinska i siringinska kiselina. Sve uglavnom imaju strukturu C₆ - C₁. Hidroksicimetine kiseline su aromatična grupa jedinjenja, strukture C₆ - C₃, kojima pripadaju kafeinska kiselina, ferulična kiselina, *p*-kumarinska kiselina i sinapinska kiselina, kao najčešće (Bravo, 1998). Na slici 12 date su strukturne formule najznačajnijih fenolnih kiselina iz obe podgrupe.



Slika 12. Najznačajnije fenolne kiseline iz podgrupe (a) i podgrupe (b)

Flavonoidima pripada najveća grupa fenolnih jedinjenja zastupljenih u biljnom svetu. Polovina od osam hiljada poznatih fenolnih jedinjenja koja se javljaju u prirodi su flavonoidi (Harborne i sar.,1999). Flavonoidi su niskomolekularna jedinjenja koja se sastoje od petnaest ugljenikovih atoma, vezanih u konfiguraciju C₆–C₃-C₆ (slika 13).

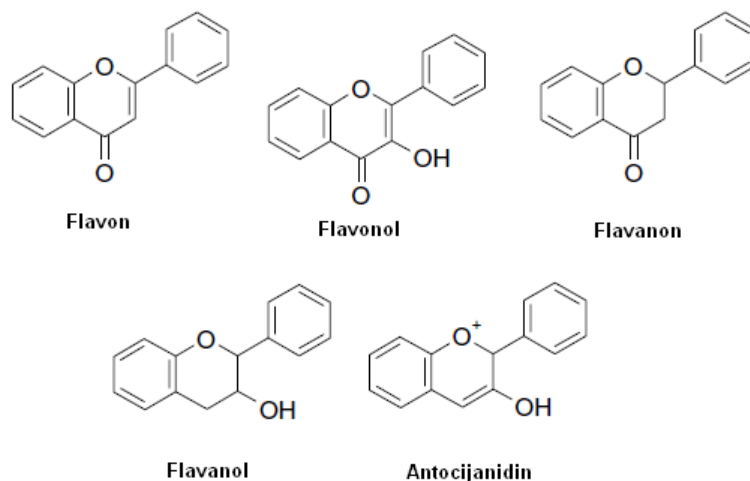


Slika 13. Strukturna formula flavonoida

U osnovi strukturne formule su dva aromatična prstena A i B, vezana tri-karbonskim mostom, najčešće u formi heterocikličnog prstena, C. Varijacije u prstenu C imaju za rezultat nastanak više grupa flavonoidnih jedinjenja



(slika 14), a to su: flavonoli, flavoni, flavanoni, flavanoli (katehini), izoflavoni, flavanonoli i antocijanidini (Hollman i Katan, 1999).



Slika 14. Najznačajnija flavonoidna jedinjenja

Tanini, visokomolekularna jedinjenja, su treća po značaju grupa estri galne kiseline, a drugi (takođe poznati i kao proantocijanidini) su fenolnih jedinjenja i dele se na hidrolizovane i kondenzovane tanine. Prvi su polimeri polihidroksiflavan-3-ol monomera (Porter, 1989).

Antioksidativna aktivnost fenolnih jedinjenja se objašnjava njihovom sposobnošću da "hvataju" slobodne radikale i da budu donori vodonikovog atoma ili elektrona (Amarowicz i sar., 2004). Kod fenolnih kiselina, antioksidativna aktivnost direktno zavisi od broja i položaja hidroksilnih grupa (-OH) u odnosu na funkcionalnu karboksilnu grupu (-COOH) (Rice-Evans i sar., 1996; Robards i sar., 1999). Hidroksibenzoeva kiselina sa -OH grupom u *orto*- i *para*- položaju u odnosu na -COOH grupu ne pokazuje antioksidativnu aktivnost za razliku od *meta*-hidroksibenzoeve kiseline (Rice-Evans i sar., 1996). Antioksidativna aktivnost fenolnih kiselina raste sa stepenom hidroksilacije, kao što je slučaj sa galnom kiselinom, koja ima tri hidroksilne grupe, i pokazuje snažna antioksidativna svojstva (Marinova i sar., 1989). Međutim, ako se -OH grupe u položaju 3- i 5- zameneo metoksil grupama, dobija se siringinska kiselina koja ima znatno manju aktivnost (Rice-Evans i sar., 1996). Hidroksicimetna kiselina poseduje veću antioksidativnu aktivnost



u poređenju sa hidroksibenzoevom kiselinom što se objašnjava prisustvom $\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ grupe, koja obezbeđuje veću mogućnost donacije H-jona i time bolju stabilizaciju slobodnih radikala (Andreasen i sar., 2001).

Zavisnost strukturne formule i antioksidativne aktivnosti kod flavonoida je složenija nego u slučaju fenolnih kiselina upravo zbog kompleksnosti flavonoidnih molekula. Neke od strukturnih karakteristika i priroda substituenata u prstenu B i C (slika 14), koje određuju antioksidativnu aktivnost flavonoida, uključuju sledeće:

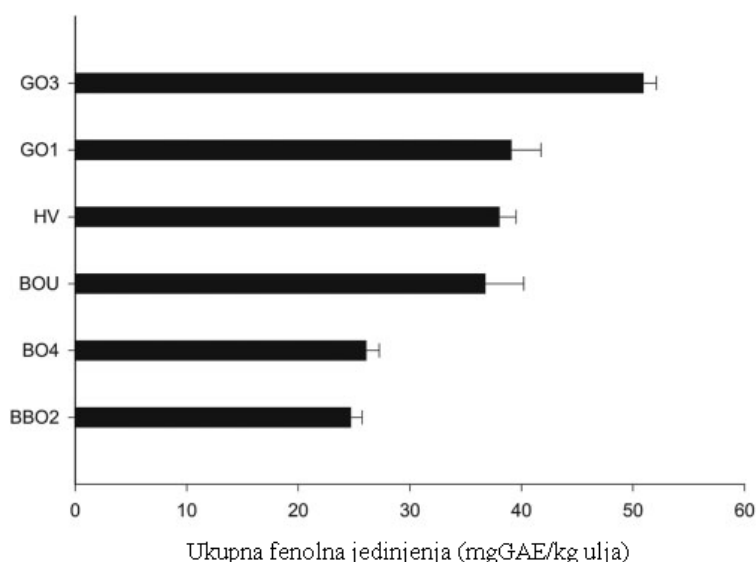
- stepen hidroksilacije i položaj $-\text{OH}$ grupa u prstenu B, naročito u slučaju *orto*-dihidroksilne strukture B prstena (katehol grupa) ima za rezultat snažnu antioksidativnu aktivnost (Pietta, 2000).
- prisustvo $-\text{OH}$ grupe u položajima 3'-, 4'- i 5'- u prstenu B (pirogalol grupa) povećava antioksidativnu aktivnost flavonoida u poređenju sa onima koji imaju samo jednu $-\text{OH}$ grupu. Međutim, pod nekim uslovima, ova jedinjenja mogu imati i pro-oksidativni karakter (van Acker i sar., 1996). To je u saglasnosti sa zapaženjem Seeram-a i Nair-a (2002) da se konverzijom 3',4'-dihidroksifenila u 3',4',5'-trihidroksifenil povećava antioksidativna aktivnost antocijanidina, ali opada aktivnost katehina.
- dvostruka veza između C-2 i C-3, konjugovana sa 4-okso grupom u prstenu C, povećava "skevindžer" sposobnosti flavonoida tj. povećava sposobnost flavonoida da "hvataju" slobodne radikale (Pietta, 2000).
- dvostruka veza između C-2 i C-3 kombinovana sa 3-OH grupe, u prstenu C, takođe povećava "skevindžer" kapacitet flavonoida, kao što je slučaj sa kamferolom (van Acker i sar., 1996).
- supstitucijom hidroksilnih grupa metoksilnim grupama u prstenu B, menja se redukcionni potencijal koji utiče na „skevindžer“ kapacitet flavonoida (Pietta, 2000; Seeram i Nair, 2002).

Fenolna jedinjenja su prisutna u skoro svakoj hrani biljnog porekla, ali voće, povrće i pojedina bezalkoholna i alkoholna pića predstavljaju glavni izvor ovih jedinjenja u ljudskoj ishrani (Hertog i sar., 1993). U literaturi se često sreću različiti podaci o sadržaju ukupnih fenola za istu vrstu voća ili



povrća. Razlog tome je, najčešće, u složenosti same grupe jedinjenja, zatim u postupku pripreme uzorka i analitici, ali takođe veliki uticaj imaju i genotipski (vrsta i sorta) i fenotipski faktori (agrotehničke mere, klima, skladištenje) (Bravo, 1998; Kalt i sar., 2001).

U literaturi se za sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u devičanskom ulju semena tikve mogu naći podaci od 24,71 do 50,93 mgGAE/kg (izraženo u ekvivalentima galne kiseline), koje navode Anđelković i sar. (2010) ispitujući pet uzoraka devičanskih tikvinih ulja uzetih od proizvođača u Sloveniji (GO1, BBO2, GO3, BO4, BOU) i jedan uzorak iz prodavnice u Belgiji (HV) (slika 15), a kao glavna jedinjenja u ispitivanom ulju identifikovani su tirozol, vanilinska kiselina, vanilin, luteolin i sinapinska kiselina. Parry i sar. (2006) navode izuzetno visok sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u devičanskom tikvinom ulju koji je iznosio 0,98 mgGAE/g ulja. Haiyan i sar. (2007) su u ispitivanom hladno presovanom ulju semena tikve našli sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja od 15,9 µgCAE/g ulja (izraženo u ekvivalentima kafeinske kiseline) i detektovali su tirozol i fenolne kiseline: vanilinsku, kafeinsku i o-kumarinsku, dok Siger i sar. (2008) navode ukupan sadržaj od 2,46 mgCAE/100g (izraženo u ekvivalentima kafeinske kiseline) u ulju semena tikve dobijenom postupkom hladnog presovanja.



Slika 15. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u ulju semena tikve (Anđelković i sar., 2010)

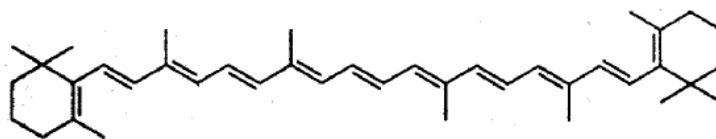


2.7.4. Lipohromi – pigmenti

Lipohromi su supstance prirodnog porekla koje su odgovorne za boju ulja. Boja ulja je uslovljena prisustvom malih količina u ulju rastvorljivih pigmenata od kojih su najčešći: karotenoidi i hlorofili.

Karotenoidi su široko rasprostranjena grupa prirodnih pigmenata. Posebno su karakteristični za žuto-narandžasto voće i povrće i tamno-zeleno lisnato povrće (Maiani i sar., 2009).

Karotenoidi su polinezasićeni ugljovodonici dugačkog lanca, sastavljeni od osam izoprenskih jedinica. Strukturna formula karotenoida sadrži znatan broj konjugovanih dvostrukih veza što objašnjava njihovu izraženu boju u žuto-crvenoj oblasti vidljivog dela spektra. Najvažniji karotenoidi su α -, β - i γ -karoten, čija je opšta formula $C_{40}H_{56}$. Ispoljavaju različite biološke funkcije u organizmu, posebno β -karoten, kao što su: provitaminska (u organizmu pod uticajem nekih fermenta prelaze u vitamin A i zbog toga su veoma poželjni sastojci ulja), antioksidativna, poboljšanje imunološkog sistema, zaštita od UV zračenja i dr. U poslednje vreme su intenzivirana istraživanja vezana za provitaminsko i antioksidativno dejstvo β -karotena. Ustanovljeno je da β -karoten smanjuje rizik od određenih vrsta kancera i efektivno deluje u prevenciji koronarnih obolenja (Kohlmeier i Hastings, 1995; Van Poppel i Goldbohm, 1995). Na slici 16 data je strukturna formula β -karotena.



Slika 16. Strukturna formula β -karotena

U procesu oksidacije lipida, β -karotenu neki autori pripisuju antioksidativna, a drugi prooksidativna svojstva (Anguelova i Warthesen, 2000). Prema rezultatima Goulson-a i Warthesen-a (1999) lipidima bez antioksidanata, β -karoten ne pruža nikakvu zaštitu od oksidacije, pri čemu na sobnoj temperaturi i pri velikoj koncentraciji kiseonika deluje prooksidativno, naročito u mraku. Kod suncokretovog ulja, koje sadrži tokoferole, β -karoten povećava oksidativnu stabilnost pri sobnoj temperaturi i pod uticajem svetlosti,

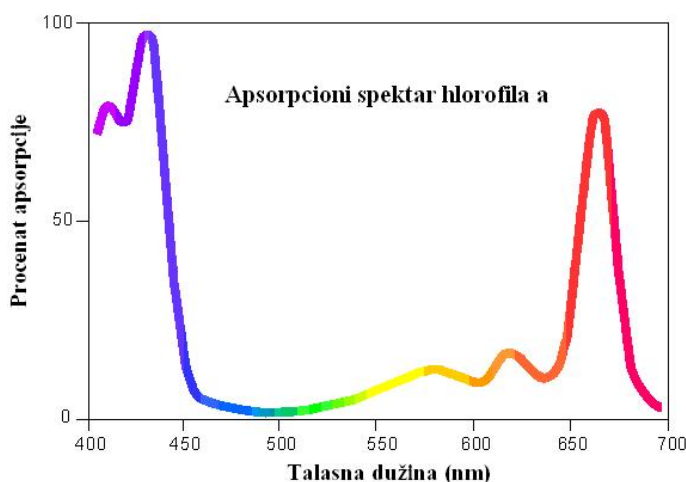


usled sinergističkog dejstva sa tokoferolima. Pro- ili antioksidativno dejstvo β -karotena mnogo zavisi i od njegove koncentracije. Dokazano je da pri visokim koncentracijama β -karoten pokazuje slabiju antioksidativnu aktivnost i deluje prooksidativno kada je u pitanju lipidna peroksidacija (Wendel, 1995).

β -karoten pokazuje posebnu antioksidativnu aktivnost kada je u pitanju "singlet kiseonik", koji nastaje u toku fotooksidacije i predstavlja pobuđeno stanje kiseonika. Ovaj oblik kiseonika ima nekoliko stotina puta veću moć oksidacije dvostrukih veza lipida, a β -karoten ga pretvara u njegov mnogo manje aktivan, ozonski oblik (Pokorny i Parakanyiova, 2005).

Hlorofili pripadaju grupi helata kod kojih je u centru porfirinskog prstena smešten metalni jon magnezijum. Hlorofil je jedan od najvažnijih helata u prirodi jer ima sposobnost da sunčevu energiju prevodi u hemijsku u toku procesa fotosinteze. Naime, tokom fotosinteze, pomoću energije koju je apsorbovao hlorofil, CO_2 se u prisustvu vode transformiše u ugljene hidrate i kiseonik.

Apsorpcioni spektar hlorofila se kreće u crvenoj i plavo-ljubičastoj oblasti vidljivog dela spektra (slika 17).



Slika 17. Apsorpcioni spektar hlorofila

Većina autora se slaže da hlorofili ispoljavaju dvojaku prirodu kada je u pitanju oksidacija lipida. U odsustvu svetlosti oni se ponašaju kao antioksidanti, dok u prisustvu svetlosti deluju prooksidativno i značajno utiču na stepen oksidativnih promena kada su u pitanju biljna ulja (Seely, 1966;



Wyszecki i Stiles, 1987). Usuki i saradnici (1984) su dokazali da ne samo hlorofil, već i njegovi degradacioni proizvodi, kao što su feofitin i feoforbida, koji u sebi ne sadrže magnezijum, takođe ispoljavaju prooksidativni efekat. Henry i sar. (1987) su dokazali da je prooksidativni efekat hlorofila b dva puta veći od prooksidativne aktivnosti hlorofila a. Takođe, ustanovili su da je prooksidativna aktivnost feofitina i feoforbida veća u odnosu na hlorofil.

Interesantna je pojava da tikvino ulje u flaši ima izgled tamno crvene boje, a da razliveno na ravnu površinu ima zelenkastu boju Kreft i Kreft (2007) su dokazali da ova pojava, odnosno vizuelizacija boje, ne zavisi od ugla posmatranja ili ugla pod kojim pada osvetljenje, već je vezana isključivo za debljinu sloja ulja koji se posmatra. Oni ovu dvobojnost tikvinog ulja objašnjavaju time što u apsorpcionom spektru svake supstance sa dihromatskim karakteristikama postoji jedan širok ali plitak (tanak sloj) i jedan uzak ali dubok (deblji sloj) lokalni minimum.

Za devičansko tikvino ulje karakterističan je visok sadržaj β -karotena. Parry i sar. (2006) navode sadržaj od 5958 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i, poređenja radi, on je bio značajno viši nego sadržaj β -karotena u ulju iz semenki maline, borovnice i kupine. Tuberoso i sar. (2007) su došli do sličnih rezultata za sadržaj β -karotena u devičanskom tikvinom ulju (5,5 mg/kg), dok je sadržaj hlorofila bio znatno viši, 30 mg/kg. Fruhwirth i Hermetter (2007), kao jedinjenja koja doprinose zelenoj boji devičanskog tikvinog ulja, poreklom iz golosemene sorte *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca*, navode protohlorofil (a i b) i protofeofitin (a i b) koji potiču iz spoljnog omotača semena.

2.7.5. Fosfolipidi – fosfoacilgliceroli

Fosfolipidni kompleks biljnih ulja ima veoma složen sastav. Osnovu fosfatidnih komponenti čini fosfatidna kiselina koja se sastoji iz glicerola kod koga se u položaju *sn*-1 i *sn*-2 nalaze masne kiseline esterifikovane sa –OH grupama, a u položaju tri je esterifikovan molekul fosforne kiseline. Na reaktivnu grupu fosforne kiseline, takođe, estarskim vezama se vezuje neka bazna amino- ili neka druga grupa, tako da su fosfolipidi estri fosfatidne kiseline sa aminoalkoholima ili sa polialkoholima (Vance i Vance, 2002).



U tabeli 13 dati su komercijalni nazivi najpoznatijih fosfolipida i njihova skraćene oznake.

Tabela 13. Komercijalni nazivi i skraćenice fosfolipida

Naziv	Komercijalni naziv	Oznaka skraćenice
Phosphatidylcholin	Lecitin, Holinlecitin	PC
Phosphatidylethanolamin	Kefalin, Holamin lecitin	PE
Phosphatidylserin	Serinkefalin	PS
Phosphatidylinosit	Lipozitol	PI
Phosphatidicacid	Fosfatidna kiselina	PA
Phosphatidylglycerol	-	PG

Pri preradi semena uljarica presovanjem ili ekstrakcijom, pod uticajem toplote, vlage ili rastvarača, fosfolipidi prelaze u ulja. Njihov sadržaj u sirovom ulju zavisi od količine fosfolipida u semenu, od stepena zrelosti i uslova čuvanja semena, kao i načina i tehnološkog postupka izdvajanja ulja. Fosfolipidi, kao veoma značajani indikatori kvaliteta, pojavljuju se samo kod sirovih – nerafinisanih ulja. Veći sadržaj fosfatida, cenjenih nutritivnih svojstava, povećava biološku vrednost ulja. Osim toga, na bazi sadržaja fosfolipida u sirovom ulju prilično pouzdano se može dokazati da li je vršena termička obrada materijala pre presovanja ili ne. U prilog činjenici, da na sadržaj fosfolipida u hladno presovanim nerafinisanim uljima utiče čitav niz faktora, idu i rezultati koje navodi Dimić (2000) za dva uzorka hladno presovanog ulja semena tikve gde je sadržaj fosfolipida bio 0,95% odnosno 0,07%.

S obzirom na to da sadrže lipofilni i hidrofilni deo, fosfolipidi su amfifilnog karaktera, te pripadaju površinsko-aktivnim supstancama i veoma su dobri emulgatori. Upravo zbog ovih svojstava fosfatidi imaju niz veoma važnih funkcija u organizmu, posebno u transferu masnih kiselina i proteina u plazmi (Vance i Vance, 2002; Haucke i Di Paolo, 2007; Vance, 2008).



Hudson i Mahgoub (1981) su dokazali da fosfolipidi u uljima deluju kao antioksidanti i ispoljavaju sinergizam sa tokoferolima i fenolnim komponentama. Kao što navode Linow i Mieth (1976), fosfolipidi mogu delovati kao antioksidanti i usled izrazitog svojstva da grade komplekse sa jonima metala. Međutim, za razliku od fosfatidilholina i fosfatidiletanolamina, ovu osobinu pokazuje samo fosfatidil inozitol. Fosfolipidi mogu da deluju i otpuštanjem protona što, takođe, utiče na razlaganje hidroperoksida bez formiranja slobodnih radikala (Tai i sar., 1974).

2.8. KVARENJE I ODRŽIVOST ULJA

2.8.1. Kvarenje ulja

Ulja su ograničenog vremena trajanja, jer veoma brzo podležu nepoželjnim promenama: hemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim procesima, koji imaju za posledicu kvarenje ulja. Koja vrsta kvarenja i u kom stepenu će nastupiti, zavisi od vrste ulja i uslova čuvanja. Bez obzira na to o kojoj se vrsti kvarenja radi, posledice su iste: stvaranje razgradnih proukata od kojih najveći broj (posebno isparljiva karbonilna jedinjenja) daju neprijatan miris i ukus, pa ulja postaju neprihvatljiva u ishrani. Neka od ovih nastalih jedinjenja (peroksidi, polimeri) su štetni i po zdravlje. U tabeli 14 su navedene vrste kvarenja do kojih dolazi u uljima i mastima (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980) .

Najčešći vid hemijskog kvarenja jestivih ulja su *hidrolitička razgradnja* i *oksidativno* kvarenje.

Hidrolitička razgradnja je reakcija pri kojoj dolazi do oslobađanja masnih kiselina iz molekula triacilglicerola usled cepanja estarske veze. Posledica ovoga je povećanje kiselosti ulja, a istovremeno nastaju i mono- i digliceridi, kao i glicerol. Stepem nastalih hidrolitičkih promena prati se određivanjem sadržaja slobodnih masnih kiselina koji se izražava putem kiselinskog broja ili u procentima.



Tabela 14. Vrste kvarenja ulja i masti (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980)

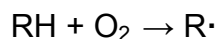
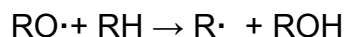
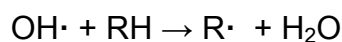
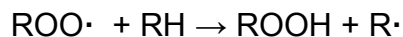
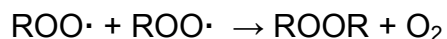
Enzimatski i mikrobiološki procesi	
1.	Hidrolitička razgradnja
	<ul style="list-style-type: none">- dolazi do oslobađanja masnih kiselina iz molekule triacilglicerola, a kao posledica se povećava kiselost- javlja se u prisustvu vode i lipolitičkih enzima
2.	β - ketooksidacija
	<ul style="list-style-type: none">- javlja se u prisustvu mikroorganizama koji u prisustvu kiseonika napadaju zasićene masne kiseline- stvara se β – keto kiselina kao primarni produkt i metil- keton kao sekundarni produkt reakcije
Hemijske reakcije	
1.	Autooksidacija
	<ul style="list-style-type: none">- dolazi usled delovanja kiseonika na nezasićene masne kiseline ulja- dezmolitičke promene, usled čega se stvaraju hidroperoksidi, karbonilna jedinjenja, epoksidi, keto – gliceridi, polimerizacija
2.	Fotooksidacija
	<ul style="list-style-type: none">- usled delovanja svetlosti- pojavljuje se ukus na loj
3.	Termooksidacija
	<ul style="list-style-type: none">- zagrevanjem ulja bez prisustva kiseonika- užeglost, polimeri, diperoksidi, karbonilna jedinjenja
4.	Reverzija
	<ul style="list-style-type: none">- miris na ribu, sirovinu, seno...

Oksidacija ulja ili “užegnuće” je proces koji nastaje delovanjem kiseonika iz vazduha na nezasićene veze masnih kiselina. Prilikom oksidacije ulja nastali slobodni radikali, kao i molekuli koji nastaju razlaganjem ulja, lako reaguju sa pigmentima, vitaminima, aminokiselinama, proteinima itd. Ove interakcije dovode do promena senzornih i bioloških vrednosti prehrambenih proizvoda (Frankel, 1998; Bockish, 1998).

U toku autooksidacije lipida formiraju se proizvodi koji su obično nepoželjni sa nutritivnog stanovišta. S obzirom na izuzetnu kompleksnost reakcionih mehanizama, proces još nije do kraja razjašnjen.

U prvoj fazi kiseonik iz vazduha napada nezasićene masne kiseline (RH) ulja i pri tome se stvaraju slobodni lipidski radikali ($R\cdot$). U drugoj fazi se iz slobodnih radikala stvaraju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida ($ROO\cdot$) vezivanjem kiseonika na slobodne radikale masnih kiselina ($R\cdot$).

Tok autooksidacije može se prikazati na sledeći način:

*Početak reakcije:**Tok reakcije:**Završetak reakcije:*

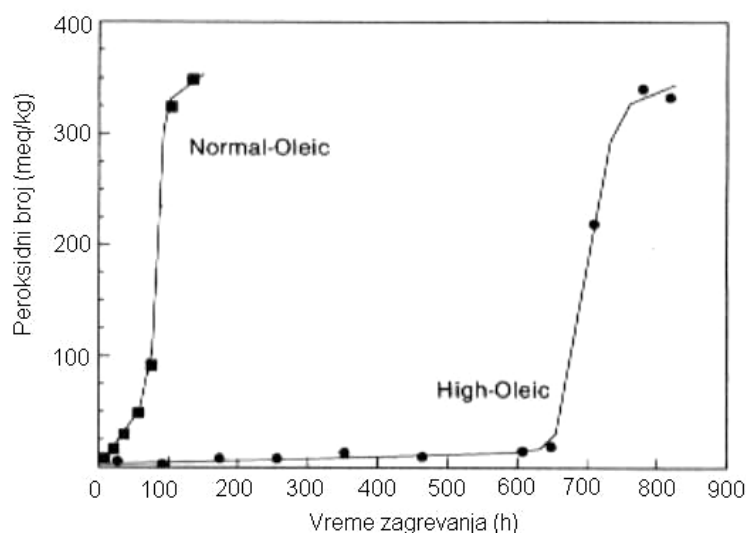
RH označava svaku nezasićenu masnu kiselinu kod koje je H labilno vezan (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980).

Autooksidacija lipida je lančana, autokatalitička reakcija, a tok reakcije se može razdvojiti u tri odvojena procesa: inicijacija, propagacija i terminacija. Faza inicijacije je početni proces, koji je najteže definisati, usled veoma niske koncentracije radikala, mogućnosti odvijanja više od jedne reakcije, kao i zbog formiranja velikog broja različitih radikala koji mogu apsorbovati H iz molekule nezasićene masne kiseline pri čemu nastaje slobodni radikal masne kiseline. Propagacija je složen višefazni proces tokom koga dolazi do stvaranja i razlaganja hidroperoksida i daljih sekundarnih slobodno-radikalnih reakcija u toku kojih se formiraju aldehidi, ketoni, niskomolekularne masne kiseline, niži alkoholi, epoksidi i slično koji su uglavnom odgovorni za senzorne i nutritivne promene. Terminacija je faza autooksidacije u toku koje dolazi do smanjenja koncentracije slobodnih radikala. U završnoj fazi autooksidacije slobodni radikali međusobno reaguju gradeći stabilne i neutralne molekule, čime se završava lančana reakcija (Uri, 1961; Pokorny i sar., 1985; Chan, 1987).



Kvantitativni i kvalitativni sadržaj masnih kiselina, koje ulaze u sastav triacilglicerola, tj. broj i položaj nezasićenih veza, ima ključnu ulogu u procesu oksidacije lipida. Brzina reakcije oleinske, linolne i linolenske kiseline sa kiseonikom je u direktnoj zavisnosti od broja dvostrukih veza. Tako je, aproksimativno, brzina reakcije linolne kiseline sa kiseonikom 10 puta veća, a linolenske 25 puta veća, u odnosu na brzinu reakcije oleinske kiseline (Shen i sar., 1997). Indukcioni period za oleinsku kiselinu, na temperaturi od 60 °C, iznosi 700 časova, dok je za linolnu kiselinu samo 24 časa. Sa druge strane, linolna kiselina ubrzava oksidaciju oleinske kiseline, ali je njen prooksidativni efekat izražen tek pri koncentraciji većoj od 25%. Prilikom autooksidacije masti u prvoj fazi dolazi do oksidacije masne kiseline višeg stepena nezasićenosti tako da u smeši oksidisanih estara oleinske i linolne kiseline dominiraju hidroperoksidi linolne kiseline sa 78-90% (Pićurić-Jovanović i Milovanović, 2005).

O'Keefe i sar. (1993) su pratili oksidativnu stabilnost jednog od najstabilnijih ulja, ulja kikirikija, sa visokim i normalnim sadržajem oleinske kiseline i došli do zaključka da porast sadržaja oleinske kiseline u ulju znatno snižava stepen autooksidacije (slika 18)



Slika 18. Stabilnost ulja kikirikija sa normalnim i visokim sadržajem oleinske kiseline u uslovima Schaal oven testa (O'Keefe i sar., 1993)



Određivanje stepena oksidacije ulja

Za određivanje oksidativnog kvarenja ili užeglosti ulja i masti razrađeno je mnogo metoda. Nijedna metoda, međutim, ne može dati pravu sliku o stepenu oksidacije ulja i masti, pa se istovremeno primenjuje više metoda i na bazi dobijenih rezultata dobija se uvid u stepen nastalih oksidativnih promena. Metode koje se primenjuju za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti mogu se podeliti u tri grupe i to:

- a) senzorne metode;
- b) hemijske metode i
- c) fizičke metode (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980; Dimić i Turkulov, 2000; Romanić, 2004).

U tabeli 15 prikazane su analitičke metode za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti.

Tabela 15. Metode određivanja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000)

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Hemijske metode	
Peroksidni broj – Pbr	peroksidi
TBK test (broj)	malonaldehidi
Karbonilni broj	sva jedinjenja sa karbonilnom grupom
Anisidinski broj – Abr	neisparljiva karbonilna jedinjenja
Kresis test	epoksaldehidi i acetali
Oksidativna vrednost- OV ili Totox vrednost ($OV = 2Pbr + Abr$)	ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih proizvoda oksidacije
Fizičke metode	
UV – spektrofotometrija	konjugovani dieni / trieni
IR spektrofotometrija	primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nukl. magn. rezonanca)	hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	karbonilna jedinjenja (malonaldehid) i ketoni
Gasna hromatografija	isparljiva jedinjenja
HPLC	malonaldehidi i sekundarni proizvodi
Indeks refrakcije	primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	hidroperoksidi
Kulometrija	hidroperoksidi
Hromatografija na koloni	polimeri, polarna jedinjenja



Ovo su statičke metode koje omogućavaju određivanje sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije u uzorcima uljarica, sirovih i jestivih ulja i proizvoda na bazi ulja i masti. Oksidativna vrednost se smatra veoma korisnim pokazateljem kvaliteta i održivosti ulja, s obzirom da se preko anisidinskog broja dobije podatak o oksidativnoj prošlosti, a preko peroksidnog broja o sadašnjem oksidativnom stanju ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Iako su senzorska ispitivanja subjektivna i nedovoljno reproduktibilna, i dalje su veoma važna pri ispitivanju kvaliteta ulja. Senzorsko ispitivanje kod određivanja stepena oksidacije se zasniva na određivanju pojave neprijatnog, užeglog mirisa i ukusa nastalog usled prisustva razgradnih, sekundarnih produkata oksidacije.

2.8.2. Održivost ulja

Oksidativna stabilnost ili održivost je nezaobilazni faktor pri određivanju nutritivne vrednosti ulja. Pod stabilnošću se podrazumeva vremenski period u toku koga nije došlo do izražene autooksidacije masti. Poznavanje održivosti je veoma važno kako bi se unapred utvrdilo vreme tokom kojeg se ulja i masti mogu sačuvati bez bitnih promena kvaliteta. Određivanju održivosti tj. definisanju roka upotrebe jestivih nerafinisanih ulja trebalo bi pristupiti krajnje oprezno i odgovorno. Naime, kod ove vrste ulja, usled odsustva rafinacije, mogu biti prisutne komponente (razgradni produkti oksidacije, metali i dr.) koje pogoršavaju održivost, a sa druge strane veći sadržaj prirodnih sastojaka sa antioksidativnim svojstvima (tokoferoli, karotenoidi, fenolna jedinjenja i sl.) mogu doprineti boljoj održivosti ulja. Pored toga što zavisi od uticaja spoljašnje sredine, oksidativna stabilnost ulja je u direktnoj zavisnosti i od karakteristika samog ulja, u prvom redu od sadržaja i sastava masnih kiselina (Dimić, 2005).

Metode koje se primenjuju za određivanje održivosti ulja zasnivaju se na ubrzanoj oksidaciji pod uticajem jednog ili više faktora koji ubrzavaju proces (tabela 16). U praksi su najveću primenu našle metode kod kojih se oksidacija ubrzava uticajem toplote i produvanjem vazduha kroz uzorak (Matijašević i Turkulov, 1980).

**Tabela 16.** Metode za određivanje održivosti ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000)

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Schaal ili Oven test (Test održivosti u sušnici pri 60- 63°C)	peroksidi, promene senzornih svojstava (miris, ukus)
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	peroksidi
Rancimat test	nižemolekularne kiseline provodljivost
Metoda absorpcije kiseonika	apsorbovani kiseonik
Test na bazi fluorescentnog svetla	senzorne promene, peroksidi

U tabeli 17 prikazane su karakteristike pojedinih metoda za određivanje održivosti ulja i masti.

Tabela 17. Karakteristike pojedinih metoda za određivanje održivosti ulja i masti (Romanić, 2004; Švan, 1991)

Metoda	Masa uzorka (g)	Temperatura ispitivanja (°C)	Intenzitet svetla (lux)	Dužina određivanja
Schaal – Oven test	50	60 – 63	-	2 – 14 dana
AOM (Swift) test	20	97.8	-	1 – 200 sati
Rancimat test	2.5	40 – 220	-	1 – 220 sati
Metoda apsorcije O ₂	20	100	-	1 – 7 sati
Test na bazi fluorescentnog svetla	50	sobna	20000	0.5 – 6 sati

U novijoj literaturi se retko nalaze rezultati koji se odnose na praćenje održivosti primenom Schaal-oven testa, iako je u pitanju veoma jednostavna i pouzdana metoda. Romanić i sar. (2008) su ispitivali i poredili održivost hladno presovanog i devičanskog ulja semena tike primenom Schaal-oven testa. Hladno presovano ulje je pokazalo daleko bolju održivost pri nižim temperaturama u uslovima Schaal-oven testa (63 ± 2 °C) nego devičansko ulje semena uljane tikve. R-vrednost je imala veće vrednosti kod hladno presovanog ulja i pre i nakon Oven testa. Tokom istog eksperimenta praćena je održivost i Rancimat testom, pri čemu su mnogo duži IP imali uzorci devičanskog ulja semena uljane tikve (22,8 h) u odnosu na hladno presovano



ulje semena uljane tikve (18,30 h) pri temperaturi od 100 °C. Na istoj temperaturi IP hladno presovanog tikvinog ulja je bio 33,9 h, kako navodi Dimić (2000). Parry i sar. (2006) za devičansko tikvino ulje navode izuzetnu održivost od 61,7 h na $t=80$ °C, dok Anđelković i sar. (2010) za ispitivana devičanska tikvina ulja navode IP koji se kretao od 3,53-5,43 h na $t=120$ °C. Murković i Pfannhauser (2000) navode srednju vrednost IP od 6,83 h, na temperaturi od 120 °C, za ispitivana devičanska ulja semena tikve.

Poredeći održivost različitih vrsta ulja, Szterk i sar. (2010) su utvrdili da tikvino ulje ima najbolju održivost (IP= 13,63 h) u poređenju sa sirovim uljem boražine (IP=11,71 h), jagorčevine (IP= 6,14 h), ulja štira (IP= 6,14 h), lana (IP= 5,85 h) i rafinisanim uljem repice (IP= 7,07 h).

2.9. Ispitivanje antioksidativnog potencijala ekstrakata ulja

Antioksidativni potencijal ulja može se određivati putem brojnih *in vitro* testova. Svaka od metoda je zasnovana na jednom od načina antioksidantnog delovanja, kao što je sposobnost neutralizacije slobodnih radikala, inhibicija lipidne peroksidacije (LP), neutralizacija vodonik peroksida (H_2O_2) i sl.

In vitro evaluacija antioksidantnog potencijala ispitivanih uzoraka se vrši na nivou određivanja kapaciteta neutralizacije slobodnih radikala (RSC-Free Radical Scavenging Capacity), kao i ispitivanjem njihovog uticaja na procese lipidne peroksidacije.

Metoda na bazi neutralizacije slobodnih radikala 2,2 –difenil-1-pikrilhidrazil –a ili skraćeno DPPH metoda, je jedna od najčešće korišćenih za ispitivanje antioksidativnog potencijala.

Kada je u pitanju ispitivanje antioksidativne aktivnosti ulja semena tikve odnosno njihovih ekstrakata, rezultati u literaturi nisu brojni i uglavnom se odnose na devičanska ulja semena tikve. Siger i sar. (2007) su ispitujući i poredeći aktivnost metanolnih ekstrakata hladno presovanih ulja došli do rezultata da je aktivnost ekstrakta ulja semena tikve (65,3%) znatno viša u odnosu na aktivnost ekstrakta hladno presovanog ulja semena soje, suncokreta, repice, grožđa, lana, kukuruzne klice i pirinčanih mekinja.



Anđelković i sar. (2010) navode sličnu aktivnost devičanskog tikvinog ulja, 62%. Parry i sar. (2006) su poredeći aktivnost metanolnih ekstrakata devičanskog tikvinog ulja, hladno presovanog ulja semena peršuna, luka i kardamona, došli do rezultata prema kojima tikvino ulje pokazuje najslabiju aktivnost od svega 35,9% u odnosu na stabilni DPPH radikal.

U težnji da se na što jednostavniji i pouzdan način, uz minimalno korišćenje hemikalija, ispita antioksidativni potencijal, razvijeno je mnogo metoda. Najnovija od njih je polarografska metoda na bazi vodonik peroksida.

2.10. SENZORSKI KVALITET HLADNO CEĐENIH ULJA

Iako postoje mnogobrojni pokazatelji koji se mogu objektivno meriti i pomoću njih iskazati kvalitet, pri ocenjivanju kvaliteta jestivih nerafinisanih ulja veoma značajno, čak prvo mesto, zauzimaju senzorska svojstva. Senzorske karakteristike predstavljaju osećajne karakteristike na koje neposredno reaguju sva čula. Senzorski kvalitet jestivih nerafinisanih ulja obuhvata: aromu tj. miris i ukus, zatim boju i izgled, odnosno bistrinu (Dimić, 2005).

2.10.1. Miris i ukus hladno ceđenih ulja

Prema Pravilniku o kvalitetu (2006), jestiva nerafinisana biljna ulja sa naznakom sirovine moraju biti prijatnog ukusa i mirisa svojstvenog sirovini, bez stranog mirisa i ukusa na užeglo.

Jedna od najvažnijih karakteristika, po kojoj se jestiva nerafinisana ulja bitno razlikuju od rafinisanih, jeste aroma koja bi trebalo da je svojstvena i izražena na izvornu sirovinu. Pojedina jestiva nerafinisana ulja su zaista delikatesna, raskošne arome, i veoma prijatnog ukusa i mirisa. Međutim, na domaćem tržištu postoje i hladno ceđena ulja sa veoma slabo izraženim senzorskim svojstvima, odnosno neka ulja nisu ni prihvatljiva za neposrednu potrošnju usled nesvojstvenog i neprijatnog ukusa i mirisa (Dimić, 2000).

Na aromu jestivih, nerafinisanih ulja utiče više faktora: najznačajniji je svakako kvalitet sirovine, zatim starost semena, vrsta hibrida, efikasnost čišćenja, stepen ljuštenja, termička obrada materijala pre presovanja i td. Utvrđeno je, takođe, da neprijatna senzorska svojstva hladno ceđenih ulja



nisu u direktnoj korelaciji sa hemijskim kvalitetom, što znači da ulje i pored visokog hemijskog kvaliteta može imati neprijatan ukus i miris (Turkulov i sar., 1996; Dimić i sar., 1997a; Dimić i sar. 1997b).

Senzorska svojstva tikvinog ulja, posebno aroma i boja, su vrlo specifični. Kako navode Vujasinović i sar. (2010) aroma ulja, pre svega ukus, je veoma sličan aromi sirovog semena tikve, bez ikakve arome na "prženo". Miris kod svih uzoraka je, takođe, specifičan, ali je prilično blag, slabo izražen. Literaturnih podataka o mirisnim komponentama hladno presovanog ulja od sirovih semenki tikve za sada nema. U tom pogledu detaljno su analizirana ulja dobijena od pečenih semenki. Matsui i sar. (1989) su identifikovali 24 aktivne mirisne komponente, pri čemu se karakteristična aroma devičanskog tikvinog ulja u velikoj meri pripisuje pirazinima. Siegmund i Murković (2004), kao i Haiyan i sar. (2007) su detaljno analizirali profil isparljivih komponenti ulja pečenog semena tikve, pri čemu su njihovi rezultati dosta različiti. Ovo, međutim nije iznenađujuće budući da temperature pečenja veoma utiče na formiranje isparljivih komponentata, pre svega pirazina.

2.10.2. Boja hladno ceđenih ulja

Sledeća karakteristika koja se neposredno opaža kod ulja jeste boja. Boja ulja zavisi isključivo od vrste i kvaliteta sirovine, iako se ona donekle menja i u zavisnosti od načina dobijanja ulja (Turkulov i sar., 1998). Do formiranja boje dolazi kombinacijom prisutnih pigmenata u ulju.

Boju devičanskog tikvinog ulja su u literaturi opisali kao braonkasto-žutu (Younis i sar., 2000), tamno-zelenu (Teppner, 2000; Murković i sar., 1996), tamno-zelenu do okra crvenu (Murković i sar. , 2004) ili kao tamno-crvenkastu do braon i svetlo-žuto (Axtell i Fairman, 1992), svetlo zelenu do okra-crvenu (Vujasinović i sar., 2010).

2.10.2. Izgled i bistrina hladno ceđenih ulja

Kod određene vrste ulja, a posebno kod jestivih nerafinisanih ulja suncokreta, kukuruznih klica ili sezama, sasvim je prirodna pojava da se pri nižim temperaturama (ispod 15 °C) u ulju pojavljuje vidljivo zamućenje ili



talog. Ovo zamućenje prouzrokuju kristali voskova ili zasićenih triacilglicerola, koji se tope i nestaju pri višim temperaturama i ulje ponovo postaje bistro. Zbog ove pojave pri nižim temperaturama, jestivim nerafinisanim uljima se ne sme pripisati negativna karakteristika kvaliteta, jer zamućenje potiče od prirodnih sastojaka koji nisu štetni već svojstveni i neminovni pratioci ulja. Prema Pravilniku o kvalitetu (2006) bistrina kod jestivih ulja nije uslov kvaliteta.



3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Zadatak rada

S obzirom na to da proizvodnja hladno presovanog ulja semena uljane tikve u Srbiji ima rastući ekonomski značaj, postojala je potreba da se uradi kompletna karakterizacija semena i ulja poreklom iz semena uljane tikve golice i uljane tikve sa ljuskom koje se proizvode na našem podneblju. Naime, u literaturi nema dovoljno podataka vezanih za ovu vrstu ulja, već se oni uglavnom odnose na devičansko tikvino ulje koje se po postupku dobijanja, senzornim i nutritivnim karakteristikama razlikuje od hladno presovanog ulja semena uljane tikve i karakteristično je za zemlje u našem okruženju.

Istraživanja u okviru ove disertacije su imala za cilj ispitivanje hemijsko-tehnoloških karakteristika semena slobodnooplodnih i hibridnih sorti uljane tikve, fizičko-hemijskih karakteristika hladno presovanog ulja, sastava i sadržaja komponenata koje bitno utiču kako na nutritivne karakteristike tako i na oksidativnu stabilnost ulja semena uljane tikve, senzornog kvaliteta i definisanju održivosti hladno presovanog ulja semena uljane tikve dobijenog specijalnom tehnologijom na pužnoj presi bez termičke obrade materijala pre presovanja. Kao važan pokazatelj nutritivne vrednosti ulja ispitan je i antiradikalni potencijal različitim metodama. Takođe, po prvi put deo istraživanja, kada je u pitanju ulje semena uljane tikve, je vezan za ispitivanje sadržaja i kvaliteta ulja, koje u značajnom procentu zaostaje u pogači nakon hladnog presovanja, a za sada nema upotrebnu vrednost.

3.2. Materijal

U okviru ove teze ispitano je ukupno 10 različitih uzoraka semena uljane tikve od kojih su 7 bile uljane tikve golice, a 3 uzorka su bile uljane tikve sa ljuskom. Osam uzoraka je nabavljeno od Instituta za ratarstvo i povrtarstvo (Novi Sad, Srbija), od toga, 5 uzoraka su bile domaće slobodnooplodne sorte ili eksperimentalni hibridi, 2 uzorka su bila poreklom iz Austrije (Saatzucht Gleisdorf GmbH, Gleisdorf, Austria) i jedan uzorak iz Mađarske (DUDU Bt



Debrecen, Mađarska). Dva komercijalna uzorka su bila nabavljena slučajnim izborom na tržištu.

Svi uzorci semena uljane tikve golice su bili celog jezgra, bez vidljivih oštećenja i osušeni do skladišne vlage.

Uzorci semena sa ljuskom su ručno oljušteni, odnosno odvojeni očišćeni od ljuske (semenjače) neposredno pre ispitivanja hemijskih karakteristika semena.

Seme je čuvano u zatvorenim plastičnim kesama pri temperaturi od 4 °C, u mraku, do momenta ispitivanja i izdvajanja ulja.

U tabeli 18 je data karakterizacija uzoraka semena uljane tikve.

Tabela 18. Karakterizacija uzoraka semena uljane tikve

Naziv-oznaka uzorka	Sorta/hibrid	Vrsta semena	Poreklo
Uzorci semena uljane tikve golice			
Olinka	slobodnooplodna sorta	golica	Novi Sad
SB	slobodnooplodna sorta	golica	Novi Sad
F1 OlinkaxG	F1 hibrid	golica	Novi Sad
F1 Olinka x 371B	F1 hibrid	golica	Novi Sad
Gleisdorfer Express	F1 hibrid	golica	Austrija
Gleisdorfer Diamant	F1 hibrid	golica	Austrija
K2	Komercijalni uzorak	golica	tržište
Uzorci semena uljane tikve sa ljuskom			
Olivija	slobodnooplodna sorta	ljuska	Novi Sad
Daki 802	slobodnooplodna sorta	ljuska	Mađarska
K1	Komercijalni uzorak	ljuska	tržište



3.3. Izdvajanje ulja

3.4.3. Izdvajanje ulja iz semena postupkom hladnog presovanja

Za izdvajanje ulja iz uzoraka semena tikve primenjen je postupak hladnog presovanja. Presovanje je tehnološki postupak u toku kojeg se iz pripremljenog semena isključivo mehaničkim putem, primenom pritiska, izdvaja (cedi) ulje. Hladno presovanje se izvodi direktnim presovanjem sirovog-osušenog semena na kontinualnim pužnim presama. U ovom radu korišćena je pužna presa kompanije „Kern Kraft“ (Nemačka) kapaciteta 40 kg semena na sat, snage 4,0 kW, dimenzija 480x480x620 mm (slika 19), namenjena za ceđenje semena repice, suncokreta, soje, lana, tikve, konoplje, grožđa, šipurka, susama, kikirikija i drugih.



Slika 19. Pužna presa za hladno presovanje semena uljarica
(Proizvođač: Kern Kraft, Nemačka)

S obzirom na to da tehnologija hladno presovanih ulja isključuje primenu toplotne obrade u fazi pripreme materijala, na početku presovanja kod pužnih presa mogu se pojaviti određene poteškoće. Kako bi se to izbeglo i povećala efikasnost presovanja, glava prese se pre početka presovanja zagrejana na



temperaturu između 80 do 100 °C. U tu svrhu korišćen je specijalni grejač u obliku manžete koji se stavlja na glavu prese, a povezan je sa uređajem za automatsko regulisanje i održavanje temperature.

Izdvojeno ulje je, nakon 24 h sedimentacije, dekantiranjem odvojeno od taloga i do momenta analize čuvano u tamno zelenoj staklenoj ambalaži koja je bila zatvorena metalnim navojnim zatvaračem. Boce su čuvane u frižideru na temperaturi od 4 °C.

3.3.2. Izdvajanje ulja iz pogače

Ulje, koje je nakon hladnog presovanja na pužnoj presi zaostalo u pogači, izdvojeno je ekstrakcijom pomoću organskog rastvarača pri sobnoj temperaturi. Kao ekstrakciono sredstvo korišćen je heksan, a vreme ekstrakcije je iznosilo 24h. Odnos pogače i rastvarača je bio 1:3. Višak rastvarača iz miscele nakon ekstrakcije ulja uklonjen je na rotacionom vakuum uparivaču pri temperaturi od 40 °C. Uzorci ekstrahovanih ulja su do ispitivanja čuvani pri istim uslovima kao i presovana ulja, tj. u frižideru na temperaturi od 4 °C.

3.4. Metode ispitivanja

3.4.1. Određivanje tehnoloških karakteristika i sastava semena

Na samom početku istraživanja određene su osnovne tehničko-tehnološke karakteristike semena.

Litarska masa (Karlović i Andrić, 1996)

Litarskom masom se naziva masa semena zapremine 1 L, izražene u kg, koja se, najčešće, određuje Šoperovom vagom. Ona se koristi kao pokazatelj kvaliteta semena i služi za procenu zapreminske mase semena u skladištima (nasipna zapreminska masa semena).

Za određivanje zapreminske mase korišćena je Šoperova vaga.

Litarska masa (LM) izmerenog semena se izračunava na sledeći način:



$$LM = \frac{m}{V} \text{ (kg/L)}$$

gde je:

m - izmerena masa uzorka (kg) i

V - zapremina cilindra za merenje (L).

Masa 1000 semena (Karlović i Andrić, 1996)

Masa 1000 semena je važna radi utvrđivanja količine semena potrebnog za sejanje, odnosno pripreme za određenu gustoću setve, i predstavlja masu 1000 neočišćenih zrna preračunato na apsolutnu suhu masu semena.

Postupak rada je sledeći: uzme se uzorak potpuno očišćenog semena i izmeri masa (m) 100 semena. Nakon toga uzorak se osuši pri temperaturi od 103 °C, ohladi u eksikatoru i izmeri mu se masa.

Masa 1000 zrna, označena kao m_s , izračunava se pomoću formule:

$$m_s = \frac{m_o \cdot 1000}{n}$$

gde je:

m_o – masa uzorka (g) posle sušenja

n – broj semena

Sadržaj ljuske (Karlović i Andrić, 1996)

Određivanjem sadržaja ljuske definiše se osnovna karakteristika semena u smislu odnosa mase jezgra i ljuske.

Sadržaj ljuske je određen indirektno preko sadržaja oljuštenog jezgra, nakon ručnog ljuštenja određene mase semena.

Od očišćenog uzorka semena za ispitivanje se izmeri oko 10 g, a zatim pažljivo ručno oljušti. Odvajanje ljuske od jezgra se vrši pomoću pincete. Oljuštena jezgra se izmere na vagi sa tačnošću od 0,01 g.

Sadržaj ljuske u semenu se izračunava po formuli:



$$X = \frac{(P_o - P_1)}{P_o} \cdot 100$$

gde je:

X – sadržaj ljuske (%) u semenu

P_o – masa (g) semena

P₁ – masa (g) jezgre

Sadržaj vlage (SRPS ISO 665:1991)

Sadržaj vlage se određuje gravimetrijski, sušenjem određene količine samlevenog uzorka do konstantne mase u sušnici pri temperaturi od 103 °C ± 2 °C pri atmosferskom pritisku.

Sadržaj vlage, izražen u masenim procentima, je:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_o} \cdot 100$$

gde je:

m_o – masa (g) posude

m₁ – masa (g) posude sa delom uzorka za ispitivanje pre sušenja

m₂ – masa (g) posude sa delom uzorka za ispitivanje posle sušenja

Sadržaj ulja (SRPS ISO 659:2004)

Princip metode zasnovan je na ekstrakciji uzorka za ispitivanje u laboratorijskom cevnom ekstraktoru pomoću heksana. Zatim sledi uklanjanje rastvarača i merenje dobijenog ekstrakta.

Sadržaj ulja, izražen u masenim procentima proizvoda „tel-quel“, jednaka je:

$$U = \frac{m_1}{m_o} \cdot 100$$

gde je:

m_o – masa (g) dela uzorka za ispitivanje



m_1 – ukupna masa (g) ekstrakta izmerena posle sušenja

Sadržaj azota metodom po Kjeldahl-u (SRPS ISO 1871:1991)

Metoda se sastoji u razlaganju organske materije sumpornom kiselinom u prisustvu katalizatora (bakar(II)-sulfata). Razloženom uzorku dodaje se baza (natrijum hidroksid) u višku, a oslobođeni amonijak se destiliše i određuje titracijom. Sadržaj azota se izražava u procentima mase:

$$N(\%) = \frac{(V_o - V_1) \cdot T \cdot 1,4}{m}$$

gde je:

V_o – zapremina (ml) sumporne kiseline utrošenih za slepu probu;

V_1 – zapremina (ml) sumporne kiseline utrošenih za uzorak

T – molaritet rastvora sumporne kiseline koji se koristi za titraciju

m – masa (g) uzorka

Dobijeni sadržaj azota preračunava se faktorom 6,25 na sadržaj sirovih proteina.

Sadržaj sirove celuloze

Sadržaj celuloze je određen na poluautomatskom aparatu Fibertec (Tecator AB, Sweden), koji omogućava da se istovremeno ispituje 2-6 uzoraka. Filtracija je obavljena pomoću sinterovane filter-pločice. Reagensi i njihova koncentracija su isti kao kod standardne metode SRPS ISO 5498:1996.

Izmeri se 1,5 - 3 g uzorka za ispitivanje u sudu sa sinterovanom pločicom, doda se jedna kap antipenušavca i sud sa uzorkom se stavlja u jednu od vertikalnih kolona i hermetički spaja sa aparatom. Zatim se dodaje kiselina i uzorak se zagreva 30 minuta. Vertikalne kolone se hlade vodom što sprečava moguća isparavanja.

Posle kiselinskog tretmana, pomoću vakuumske pumpe u sklopu aparata, izvlači se rastvor kroz sinterovanu pločicu. Produvanjem



komprimovanog vazduha u određenim vremenskim intervalima sprečava se začepljivanje sinterovane pločice.

Ostatak na sinterovanoj pločici ispira se pet puta toplom vodom, a zatim se uvodi 200 ml rastvora NaOH. Zagrevanje u rastvoru baze traje 30 minuta, a potom je baza odstranjena pomoću vakuum pumpe. Ostatak na sinterovanoj pločici je opet ispiran, pet puta vodom, a zatim je sud sa sinterovanom pločicom stavljen u jedinicu za hladnu ekstrakciju i ostatak vode je uklanjan dodatkom acetona.

Sudovi sa sinterovanom pločicom su sušeni u sušnici dva sata na temperaturi od 130 °C, a potom mereni. Nakon merenja ostatak je žaren u peći za žarenje, na temperaturi od 550 °C, do konstantne mase. Posle žarenja sudovi sa sinterom su hlađeni u eksikatoru i ponovo izmereni.

Sadržaj sirove celuloze izražen kao procenat mase u odnosu na proizvod kakav je primljen, izračunava se formulom:

$$C = [m_1 - (m_2 + m_3)] \times \frac{100}{m_o} \times \frac{100}{M_s'} \times \frac{M_s}{100}$$

gde je:

m_o – masa (g) dela uzorka za ispitivanje,

m_1 – ukupna masa (g) suvog ostatka i posude posle sušenja,

m_2 – ukupna masa (g) suvog ostatka i posude posle žarenja,

m_3 – razlika u masi (g) u toku procesa žarenja u slepoj probi,

računajući količinu pomoćnog sredstva za filtriranje koje je korišćeno,

M_s – sadržaj suve materije, izražen kao maseni procenat proizvoda kakav je primljen

M_s' – sadržaj suve materije, izražen kao maseni procenat proizvoda uzorka za ispitivanje



Sadržaj mineralnih materija (AOCS Ba 5a-49: 1997)

Za određivanje sadržaja ukupnih mineralnih materija odmeravano je 2 g samlevenog uzorka, koji je potom mineralizovan u peći za žarenje pri temperaturi od 550 °C.

Sadržaj ugljenih hidrata

Sadržaj ugljenih hidrata određen je matematičkim proračunom na osnovu sledeće formule: sadržaj ugljenih hidrata (%) = 100 - (%vlage + %proteina + % ulja + % pepela + % celuloze) (Grosso i sar., 2000).

3.4.2. Određivanje senzorskog kvaliteta i boje ulja

Senzorski kvalitet

Senzorsko ispitivanje uzoraka ulja obavila je tročlana komisija iskusnih degustatora. Kao parametri kvaliteta ocenjivani su boja, miris i ukus, pri čemu su date opisne senzorske karakteristike. Uzorci ulja su pripremani tako što su, u adekvatnoj količini (10-15 ml), bili zagrevani na 35 do 38 °C. Na toj temperaturi su najjače naglašeni miris i ukus ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

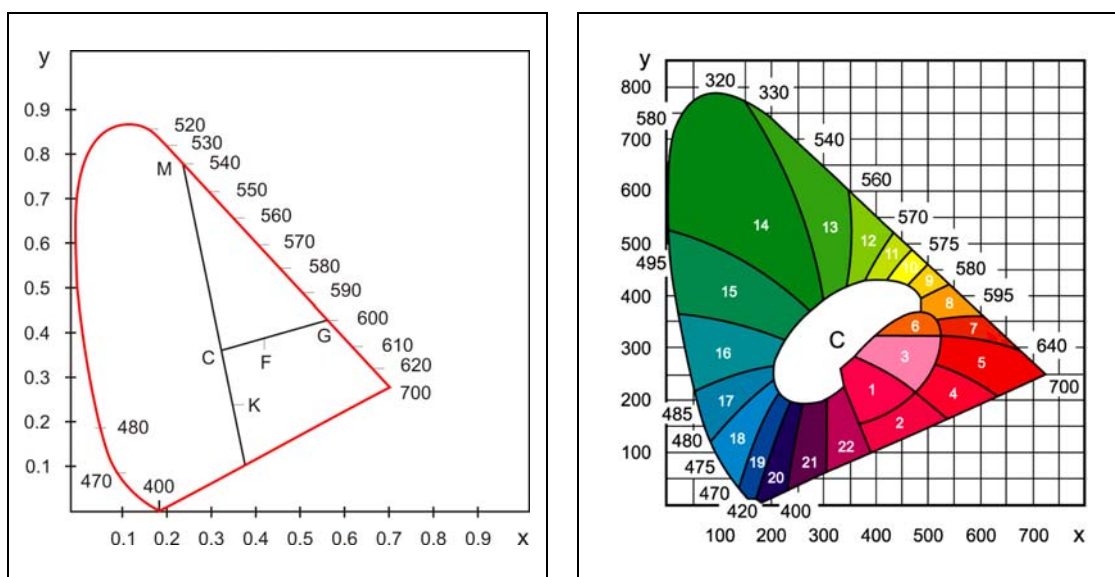
Instrumentalno određivanje boje

Uzorci ulja pre određivanja boje su temperirani pri sobnoj temperaturi u trajanju od 2 časa. Boja je merena na svakom uzorku u tri ponavljanja. CIE $L^*a^*b^*$ i CIE Y-xy koordinate boje (CIE, 1976) određene su korišćenjem Minolta Chroma Meter CR-400 (Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan) u D-65 osvetljenju, standardnim uglom zaklona od 2° i otvorom od 8 mm na mernoj glavi. Instrument je pre merenja zagrejan prema proizvođačkim instrukcijama i kalibrisan korišćenjem standardne procedure. CIE L^* - vrednost ukazuje na svetloću (crno bela osovina), CIE a^* - vrednost ukazuje na udeo crvene boje (crveno zeleni spektar) i CIE b^* - vrednost ukazuje na udeo žute boje (žuto plavi spektar). U CIE Y-xy tristimulusnom sistemu karakteristike boje su



prikazane, takođe, sa tri veličine: Y - sjajnost (%), λ - dominantna talasna dužina (nm) i čistoće boje (%).

Vrednosti: $L^*a^*b^*$ su očitane neposredno sa aparata, a dominantna talasna dužina (λ) je izračunata na sledeći način (Pribiš, 1980): na osnovu vrednosti koeficijenata hromatičnosti (trihromatskih koeficijenata) x i y ucrtta se odgovarajuća tačka u dijagramu hromatičnosti (npr. tačka F). Ova tačka se spaja sa tačkom C uz produžavanje prave do preseka sa spektralnom krivom. Na mestu preseka (G) očitava se odgovarajuća dominantna talasna dužina za datu boju. U slučaju da se tačka nalazi ispod tačke C (tačka K), tako da se prava koja ih spaja seče sa pravom koja spaja spektralne krive, prava se produžava u suprotnom smeru i na tom preseku sa spektralnom krivom određuje se dominantna talasna dužina (tačka M) (slika 20).



Slika 20. Dijagram hromatičnosti po CIE sistemu sa određivanjem dominantne talasne dužine i prikazom boje koje obuhvata spektralna kriva

Sadržaj β -karotena

Sadržaj β -karotena određen je po metodi koju su dali Rafaowski i sar. (2008) za biljna ulja. β -karoten je iz ulja ekstrahovan pomoću n-heksana, a nakon toga je rastvaran u mobilnoj fazi i filtriran kroz membranski filter.



HPLC određivanje: normalno-fazna hromatografija, silika HPLC-kolona (LichroCART 250-4 LiChrosorb Si60, Merc). Kao mobilna faza korišćeni su n-heksan i izopropanol u zapreminskom odnosu 90:10. Protok je bio 1 ml/min, a injektirana zapremina je bila 100 μ L. Retenciono vreme β -karotena je bilo oko 2,5 min. Za detekciju je korišćen spektralni UV/VIS detektor, a talasna dužina detekcije je bila $\lambda = 450$ nm. Sva određivanja su vršena tri puta, a sadržaj β -karotena je izražen u mg/kg.

Sadržaj ukupnih hlorofila

Sadržaj ukupnih hlorofila, izražen kao feofitin *a*, određen je prema metodi koju su dali Pokorny i saradnici (1995).

Princip metode je u merenju apsorbancija ulja ili rastvora ulja u hloroformu, na određenim talasnim dužinama u odnosu na čist rastvarač i rezultati se izražavaju kao feofitin *a*. Pripremi se 10% rastvor ulja u hloroformu kao i čisto ulje. Bitno je da očitana vrednost apsorbancije na određenim talasnim dužinama bude između 0,1 i 0,8. Očitavanje se vrši u odnosu na hloroform kao slepu probu, a apsorbancije se preračunavaju na čisto ulje množenjem sa 10 u slučaju 10% rastvora. Količina ukupnog hlorofila se izražava kao feofitin *a*, merenjem apsorbancije samo na 667 nm.

$$\text{Ukupni hlorofili} = \frac{A_{667}}{0,053 \times d}$$

A_{667} = vrednost apsorbancije nerazeđenog uzorka na talasnoj dužini od 667 nm

d = širina kivete (cm)

Određivanje transparentije

Transparentija je određivana u 10% rastvorima uzoraka ulja u ugljentetrahloridu na talasnoj dužini od 455 nm (Dimić i Turkulov, 2000).



3.4.3. Određivanje sastava, kvaliteta, nutritivne vrednosti i održivosti ulja

3.4.3.1. Određivanje sastava i kvaliteta ulja

Jodni broj

Jodni broje uzoraka ulja ispitivanih u ovom radu određeni je na osnovu matematičkog proračuna koji su dali Martinez i Maestri (2008):

$$\text{Jodni broj} = (\% \text{ oleinske kiseline} \times 0,899) + (\% \text{ linolne kiseline} \times 1,814) + (\% \text{ linolenske kiseline} \times 2,737)$$

Saponifikacioni broj (SRPS E.K8. 028:1991)

Uzorak za ispitivanje se kuva sa etanolnim rastvorom kalijum-hidroksida (KOH). Po završetku reakcije višak KOH, koji nije utrošen za saponifikaciju, se određuje titracijom rastvorom hlorovodonične kiseline u prisustvu fenolftaleina kao indikatora.

Istovremeno i pri istim uslovima se priprema i slepa proba pomoću koje se određuje tačna količina dodate baze za saponifikaciju.

Saponifikacioni broj, Sbr, izražen kao broj mg KOH po 1 g uzorka, se računa pomoću formule:

$$\text{Sbr (mgKOH/g)} = \frac{(V_o - V_1) \cdot C \cdot 56,1}{m}$$

gde je:

V_o – zapremina (ml) standardnog rastvora HCl, utrošenog za titraciju slepe probe

V_1 - zapremina (ml) standardnog rastvora HCl, utrošenog za titraciju uzorka

C – tačna koncentracija (mol/l) HCl za titraciju

m – masa (g) dela uzorka za ispitivanje



Indeks refrakcije (SRPS ISO 6320:2000)

Za određivanje indeksa refrakcije korišćen je refraktometar po Abbe-u, pogodan za merenje indeksa refrakcije sa tačnošću $\pm 0,0001$ za opseg od $n_D = 1.300$ do $n_D = 1.700$.

Indeks refrakcije je meren na referentnoj temperaturi od 20°C .

Sadržaj neosapunjivih materija (SRPS ISO 3596-1:1993)

Prema ovoj metodologiji neosapunjive materije se određuju gravimetrijski. Prvo se izvrši saponifikacija ulja kuvanjem uzorka sa rastvorom baze, a zatim se neosapunjive materije iz sapunskog rastvora ekstrahuju heksanom. Nakon uparavanja rastvarača ostatak se suši do konstantne mase i meri.

Sadržaj neosapunjivih materija, izražen u procentima mase uzorka, računa se pomoću formule:

$$\text{Neosapunjive materije (\%)} = \frac{a \cdot 100}{m}$$

gde je:

a – masa (g) ostatka nakon sušenja

m – masa (g) dela uzorka za ispitivanje

Peroksidni broj (SRPS ISO 3960:2001)

Metoda određivanja peroksidnog broja se zasniva na reakciji između hidroperoksida ili peroksida ispitivanog ulja sa jodovodoničnom kiselinom, koja se oslobađa iz kalijum-jodida u kiseloj sredini. Proizvod te reakcije je elementarni jod, čija je količina direktno proporcionalna količini prisutnih hidroperoksida. Količina izdvojenog joda se određuje titracijom sa natrijum-tiosulfatom, uz škrob kao indikator. Paralelno se radi i slepa proba.



Peroksidni broj označava onu količinu aktivnog kiseonika u lipidima koja je ekvivalentna količini oslobođenog joda iz kalijumjodida pri propisanim uslovima metode, a izražava se u mmol/kg ulja.

$$\text{Pbr} = \frac{(V_1 - V_o) \cdot c}{m} \cdot 500$$

gde je:

V_1 – zapremina rastvora (ml) natrijumsulfata utrošenog za titraciju uzorka

V_o – zapremina rastvora (ml) natrijumsulfata utrošenog za titraciju slepe probe

c – tačna koncentracija (mol/l) korišćenog rastvora natrijum-tiosulfata

m – masa (g) dela uzorka za ispitivanje

Kiselinski broj (SRPS ISO 660:2000)

Odmeri se odgovarajući deo uzorka za ispitivanje u erlenmajer i potom rastvori u 50 do 150 ml prethodno neutralisane smeše dietiletar:etanol. Titriše se, rastvorom KOH koncentracije 0,1 mol/l do pojave blede-ružičaste boje fenolftaleina u neutralnoj sredini.

Kiselinski broj, Kbr, izražen kao mg KOH po 1 g ulja, računa se pomoću formule:

$$\text{Kiselinski broj (mgKOH/g)} = \frac{56,1 \times V \times c}{m}$$

gde je:

V – zapremina (ml) utrošenog standardnog rastvora kalijum-hidroksida

c – tačna koncentracija (mol/l) upotrebljenog standardnog rastvora kalijum-hidroksida

m – masa (g) dela uzorka za ispitivanje



3.4.3.2. Određivanje nutritivne vrednosti ulja

Sastav masnih kiselina

Masne kiseline tikvinog ulja prevedene su u metil-estre postupkom transmetilacije. Zatim su metil-estri podvrgnuti gasno-hromatografskoj analizi radi identifikacije pojedinačnih masnih kiselina i određivanja njihovog relativnog odnosa.

a) Dobijanje metil-estara masnih kiselina

Priprema metil-estara masnih kiselina postupkom transmetilacije može se vršiti u neutralnim uzorcima masti i ulja čiji je kiselinski broj manji od 2. Princip metode je transesterifikacija triacilglicerola metanolnim rastvorom KOH. Postupak je izveden u skladu sa metodom ISO 5509:1978. Heksanski rastvor metil-estara masnih kiselina (test rastvor) korišćen je dalje u gasno-hromatografskoj analizi.

b) Gasno-hromatografska analiza metil-estara masnih kiselina

Ispitivanje sastava masnih kiselina vršeno je na aparatu Varian, model 1400, sa plameno jonizujućim detektorom. Korišćene su metalne kolone dimenzija 300 x 0,32 cm. Uslovi određivanja bili su sledeći:

Stacionarna faza:	LAC-3R-728 (20%)
Nosač stacionarne faze:	Chromosorb W/AW, 80 -100 mesha
Mobilna faza:	azot, protok 24 ml/min
Temperatura kolone:	180 °C
Temperatura detektora:	200 °C
Temperatura injektorskog bloka:	200 °C

Kao referentni rastvor korišćena je smeša metil-estara miristinske, palmitinske i stearinske kiseline. Injektiran je u gasni-hromatograf po 1 μ l referentnog rastvora i test rastvora. Na osnovu podataka dobijenih hromatografijom referentnog rastvora izračunat je broj teorijskih polja i efikasnost razdvajanja kolone. Broj teoretskih polja je bio 3457, a efikasnost razdvajanja 1,27 (izračunata na osnovu rastojanja između pikova metil-stearata i metil-oleata). Prema zahtevima ISO 5508:1978 i prema zahtevima



Evropske farmakopeje (2002) najmanji broj teoretskih polja za određivanje masnih kiselina na pakovanim kolonama je 2000, a minimalna efikasnost razdvajanja 1,25.

Identifikacija masnih kiselina test rastvora vršena je upoređivanjem sa retencionim vremenom metil-estara referentnog rastvora.

Količina masnih kiselina je izračunata kao procenat pojedinačnih masnih kiselina u ukupnim masnim kiselinama prema formuli:

$$A/S \times 100$$

gde je

A = površina maksimuma pika pojedinih masnih kiselina,

S = suma površina svih pikova prisutnih na hromatogramu masnih kiselina test rastvora.

Sadržaj i sastav tokoferola

Sadržaj i sastav tokoferola određen je HPLC metodom. Uzorci su pripremani na sledeći način: u odmerenu zapreminu uzorka ulja (0,5 ml) dodavano je 20 ml 95 % etanola i 3 ml vodenog rastvora KOH. Ovako pripremljen rastvor zagrevan je 30 min na $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz povratni hladnjak i mešanje. Kada je saponifikacija bila završena, rastvor je ohlađen i prenesen u normalan sud od 50 ml, koji je dopunjen do crte 95 % etanolom. Alikvot je odmeravan u epruvetu sa šlifovanim zatvaračem i dodavane su jednake zapremine heksana i vode. Sve je promešano na vibracionom mešaču u trajanju od 3 min. Heksanski sloj je zatim odvojen i uz dodatak 0,5 ml KH_2PO_4 promešan još 30 s na vibracionom mešaču. Odmerena zapremina heksanskog rastvora uparavana je do suva u struji azota i nakon toga rekonstituisana u metanolu. Posle filtriranja kroz membranski špric-filter, 10 μl ovog rastvor injektirano je u HPLC sistem. Razdvajanje je izvedeno na HPLC sistemu Waters M600E, izokratsko eluiranje, uz Rheodyne 7125 injektor, na analitičkoj koloni Nucleosil 50-5 C18. Spektrofotometrijska detekcija analita je



izvedena na fluorescentnom detektoru RF/535 (Shimadzu, Japan) na talasnim dužinama 295 nm za ekscitaciju i 330 nm za emisiju.

Na isti način pripremani su i radni rastvori standardnih supstanci (Sigma Co, St. Louis, MO, USA).

Određivanje sadržaja tokoferola vršeno je metodom standardne krive, nakon validacije metode.

Sadržaj i sastav sterola

Sastav i sadržaj sterola odođen je metodom koju je opisao Verleyen (2002).

Odmeravano je po 4,5 g uzorka ulja i dodavano je 7,5 ml rastvora internog standarda (0,15% rastvor holesterola u metilen hloridu). Zatim je metilen hlorid uparavan do suva na rotacionom vakuum uparivaču pri 40 °C.

U uparene uzorke dodavano je 20 ml 6M NaOH i 30 ml etil alkohola (u kome je bilo 5% etra). Saponifikacija je obavljena na vodenom kupatilu pri temperaturi između 85 i 90 °C u trajanju od 90 minuta. Nakon saponifikacije dodavano je 30 ml destilovane vode i nesaponifikovani deo je prvo ekstrahovan sa 45 ml petrol etra uz snažno mućkanje, a potom sa 45 ml dietiletra. Ovi ekstrakti su bili spojeni i potom ispirani dva puta sa po 20 ml 0,5M KOH i 2-3 puta sa po 20 ml 5% NaCl do neutralne reakcije koja se proverava lakmus papirom. Zatim je ekstrakt osušen dodavanjem Na₂SO₄, filtriran kroz filter hartiju, a potom uparavan na rotacionom vakuum uparivaču pri 40 °C.

Dobijenom ekstraktu je dodavana smeša 1,5 ml suvog piridina, 0,2 ml heksametildisilazana i 0,1 ml trimetilsilana. Derivatizovan uzorak je potom bio prebačen u vial i spreman za analizu koja je morala biti obavljena u narednih 6 sati. Svaki uzorak je injektiran po tri puta.

GC i GC/MS analiza je obavljena na Agilent 7890A GC uređaju sa 5975C, XL EI/CI MSD i FID detektorom. Korišćena je HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm) kapilarna kolona.



Sadržaj skvalena

Sadržaj skvalena je određen iz neosapunjive frakcije tikvinog ulja preipremeljene prema metodi za određivanje sterola koju je dao Verleyen (2002). Ukratko, saponifikacija je obavljena natrijum hidroksidom rastvorenim u etil alkoholu na zagrejanom vodenom kupatilu u trajanju od 90 minuta. Nakon toga je dodavana voda i nesaponifikovani deo je ekstrahovan petrol etrom, a zatim dietiletom uz snažno mućkanje. Sakupljeni ekstrakt je potom ispiran kalijum hidroksidom, a zatim natrijum hloridom do neutralne reakcije. Nakon sušenja pomoću natrijum sulfata i uparavanja na rotacionom vakuum uparivaču pri 40 °C, urađena je derivatizacija piridinom, heksametildisilazanom i trimetilsilanom. Ovako pripremljen uzorak analiziran je na Agilent 7890A GC uređaju sa 5975C, XL EI/CI MSD i FID detektorom. Korišćena je HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm) kapilarna kolona.

Za identifikaciju skvalena korišćen je standard skvalena, a kao interni standard za identifikaciju α -holestanol (5α -kolestan- 3β -ol).

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja

Izdvajanje ukupnih fenolnih materija iz uzoraka obavljeno je po metodi koju su dali Haiyan i sar. (2007).

Ulje (3g) je rastvarano u heksanu (15 ml), a zatim ekstrahovano metanolom (3 x 5 ml) uz snažno mućkanje po 2 min. za svaku ekstrakciju. Uzorak je ostavljan da odstoji preko noći. Metanolni ekstrakt je potom ispiran heksanom (25 ml) i alikvot (1 ml) je bio prenesen u normalni sud od 10 ml u koji je dodavan Folin-Ciocalteu reagens (0,5 ml). Rastvor je dobro promešan i ostavljen da odstoji 3 minuta posle čega mu je dodat 10% rastvor natrijumkarbonata (1 ml) i dopunjen je do crte destilovanom vodom. Nakon sat vremena očitavana je apsorbancija na 740 nm u odnosu na čist reagens. Kao slepa proba korišćena je destilovana voda. Za svaki uzorak su urađena tri merenja. Ista procedura je ponovljena i za kafeinsku kiselinu koja je korišćena kao standard (koncentracije 10, 25, 50 i 100 mg/L) i na osnovu toga je napravljena kalibraciona kriva sa koje su očitani rezultati. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja (mg/100g) je izražen u odnosu na kafeinsku kiselinu.



Sadržaj fosfora/fosfolipida (AOCS Ca 12-55)

Za određivanje sadržaja fosfora primenjena je standardna spektrofotometrijska metoda.

Uzorak se mineralizuje, fosfor se prevodi u amonijummolibdat, zatim se redukuje u obojeno jedinjenje „molibdensko plavo“, koje pokazuje maksimum apsorpcije na talasnoj dužini od 650 nm.

Količina fosfora se određuje poređenjem sa kalibracionom krivom, koja se priprema pri istim uslovima sa rastvorima koji sadrže poznatu količinu fosfora.

Sadržaj fosfora, izražen u % mase uzorka, se računa pomoću formule:

$$\text{Sadržaj fosfora (\%)} = \frac{10p}{V \times m}$$

gde je:

- p – količina fosfora očitana sa kalibracione krive, ili izračunate (u mg) preko jednačine, koja odgovara izmerenoj apsorbanciji
- V – količina rastvora (ml) za razvijanje boje
- M – masa (g) dela uzorka za ispitivanje.

Sadržaj ukupnih fosfolipida je dobijen računski množenjem količine fosfora konverzionim faktorom 25:

$$\text{Sadržaj ukupnih fosfolipida (\%)} = \text{sadržaj fosfora (\%)} \times 25$$

3.4.3.3. Određivanje oksidativne stabilnosti i antiradikalskog potencijala ulja

Specifične apsorbancije (SRPS ISO 3656:1993)

Metoda se sastoji u spektrofotometrijskom merenju apsorbancije rastvora ulja u UV oblasti spektra pri određenim talasnim dužinama i izračunavanju apsorbancije za koncentraciju 1g ulja u 100 ml rastvora.



Apsorbancija rastvora ulja, koncentracije 1%, merena u ćeliji debljine 1 cm i na talasnoj dužini λ , računa se pomoću formule:

$$A^{1\%}_{1\text{cm}(\lambda)} = \frac{A_{(\lambda)}}{c}$$

gde je:

- $A_{(\lambda)}$ – apsorbancija na talasnoj dužini λ
- c – koncentracija ulja u rastvoru (%)

Merenjem specifičnih apsorbancija na $\lambda = 232$ nm i $\lambda = 270$ nm izračunata je R-vrednost, koja predstavlja odnos ove dve vrednosti i dobar je pokazatelj oksidativnog kvaliteta ulja i masti.

$$\text{R-vrednost} = \frac{A_{232\text{nm}}}{A_{270\text{nm}}}$$

Održivost ulja – Schaal-oven test

Za ispitivanje održivosti ulja ovim testom odmeravano je 50 ± 2 g ulja u staklene posude za Schaal-oven test (Pokorny i sar., 1985). Zatim su posude stavljene u sušnicu koja je bila predhodno zagrejana na 63 ± 2 °C. Uzorci su naredna 4 dana bili u sušnici na konstantnoj temperaturi, a nakon toga je određivan Pbr prema standardnoj referentnoj metodi. Stabilnost ulja, izražena kao promena peroksidnog broja (indeks povećanja) u %, je računata prema sledećoj jednačini (Diraman i Dibeklioğlu, 2009):

$$\Delta\text{Pbr} (\%) = \frac{\text{Pbr}_2 - \text{Pbr}_1}{\text{Pbr}_1} \times 100$$

gde su:

Pbr_1 – peroksidni broj ulja pre temperiranja, mmol/kg;

Pbr_2 – peroksidni broj ulja nakon temperiranja, mmol/kg.

Održivost ulja – Rancimat test

Oksidativna stabilnost uzoraka određena je na Rancimat aparatu model 617 (Metrohm, Herisau, Switzerland) prema metodi AOCS Standard



Method Cd-12b:1992. Odmeravano je po 2,5 g uzorka u kivete za testiranje. Protok vazduha kroz uzorke je bio 18-20 L/min tokom zagrevanja pri temperaturi od 120 °C. Isparljive komponente oslobođene tokom oksidacije sakupljane su u ćeliji sa vodom, a porast električne provodljivosti vode je konstantno meren i beležen na grafiku tokom određenog vremena. Na taj način određen je indukcioni period, IP (h), koji pokazuje otpornost ulja prema oksidaciji.

Antiradikalni potencijal ulja – metoda metanolnog ekstrakta

Metanolni ekstrakti tikvinog ulja pripremani su na sledeći način: određena količina ulja (3g) rastvarana je u heksanu (15 ml), a zatim ekstrahovana metanolom (3 x 5 ml) uz snažno mućkanje po 2 minuta za svaku ekstrakciju, potom je ekstrakt ostavljan da odstoji preko noći, a zatim je još jednom ispiran heksanom (25 ml). Za određivanje antiradikalnog potencijala uzorka odmeravano je 200 µL metanolnog ekstrakta i pomešano sa 1800 µL metanolnog rastvora DPPH (0,04 mg/ml). Smeša je ostavljena u mraku 30 minuta. Nakon toga merena je apsorbancija uzoraka (A_s) na 517nm u odnosu na apsorbanciju metanolnog rastvora DPPH (A_o). Zbog obojenosti metanolnih ekstrakata, merena je njihova apsorbancija (A_b) bez dodatog DPPH i ta vrednost je oduzimana od A_s . Procenat smanjenja DPPH radikala izračunavan je po sledećoj formuli:

$$DPPH (\%) = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{A_s - A_b}{A_o} \right) \right]$$

gde je:

A_o - apsorbancija metanolnog rastvora DPPH

A_b - apsorbancija uzorka

Antiradikalni potencijal ulja – direktna metoda

U epruvete je odmeravano po 100 mg uzorka ulja i dodavan je 1 ml toluena. Nakon toga, dodavano je 3,9 ml DPPH reagensa, koncentracije 10^{-4} mol/l, i ceo sadržaj je promešan na vibracionom mešaću 20 s. Apsorbancija je merena na 515 nm, nakon 1, 30 i 60 minuta od momenta kada su uzorci



promešani, u odnosu na čist toluen (A_x). Na istoj talasnoj dužini izmerena je i apsorbancija rastvora DPPH, takođe u odnosu na čist toluen (A_o).

Izračunavanje rezultata je prema formuli:

$$DPPH \bullet (\%) = \frac{A_o - A_x}{A_o} \cdot 100$$

$$DPPH \bullet_r (\%) = \left[1 - \frac{A_o - A_x}{A_o} \right] \cdot 100$$

gde su:

A_o – apsorbancija rastvora DPPH u toluenu

A_x – apsorbancija rastvora uzorka u toluenu nakon vremena x (1, 30 i 60 minuta)

U drugom delu ovog eksperimenta u epruvete je odmeravano 0,025 g, 0,050 g i 0,075 g uzorka ulja, dodavano je po 1 ml toluena, a zatim 3,9 ml DPPH reagensa, koncentracije 10^{-4} mol/l. Sadržaj se dobro promeša na vibracionom mešaču 20 s. Apсорbancija je merena nakon 30 minuta pri talasnoj dužini 515 nm u odnosu na čist toluen (A_x). Na istoj talasnoj dužini izmerena je i apsorbancija rastvora DPPH, takođe u odnosu na čist toluen (A_o).

Izračunavanje rezultata:

$$\ln DPPH \bullet_r = f(m)$$

gde su:

m – mase ulja (g)

\ln – prirodni logaritam

Određivanjem IC_{50} dobija se masa uzorka ulja koja pri definisanim uslovima polaznu količinu dodatog DPPH (100%) reagensa smanji na 50%. IC_{50} se izračunava iz jednačine prave $y = ax + b$, gde je $y = \ln 50 = 3,912023$, a x je ustvari vrednost IC_{50} (u g ili mg ulja).

$$IC_{50} = (mg_{ulja} / mg_{DPPH}) = IC_{50} (g_{ulja}) \times \frac{1000}{0,154}$$



Antiradikalni potencijal, ARP (u $1/g_{ulja}$ ili $1/mg_{ulja}$) predstavlja recipročnu vrednost IC_{50} i izračunava se kao:

$$ARP = \frac{1}{IC_{50}}$$

Antiradikalni potencijal ekstrakta ulja – polarografska metoda

Za ispitivanje antiradikalnog potencijala metanolnih ekstrakata ulja polarografskom metodom primenjena je polarografija sa jednosmernom strujom uz korišćenje kapajuće živine elektrode (KŽE) kao radne. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna elektroda bila je Pt-pločica. Polarografske krive (struja-napon, i - E) dobijene su korišćenjem uređaja PAR 174 A povezanim sa X-Z pisačem (Houston Instr. Model 2000). Struja-napon krive snimane su u području potencijala 0,2V do -0,2V prema ZKE, pri brzini promene polarizujućeg napona 10 mVs^{-1} . Vreme kapanja živine kapi iznosilo je 1 s. Oscilacije struje na živinoj kapi prigušivane su filtrom uređaja (vremenska konstanta 3 s).

Kao osnovni elektrolit korišćen je boratni pufer (pH 9,2 i 9,8). Zapremina elektrolita u elektrolitičkoj ćeliji je bila uvek konstantna i iznosila je 20 ml. Pre unošenja vodonik peroksida ($20 \mu\text{l}$, 35%) kao i uzorka, kroz puferski rastvor provodan je čist azot. U toku snimanja održavana je inertna atmosfera strujom azota iznad rastvora.

Prvo je snimana i - E kriva puferskog rastvora, zatim krive po dodatku vodonik peroksida, nakon čega su snimane krive po dodatku odgovarajuće zapremine uzorka. Intezitet početne granične struje (i_{l0}) vodonik peroksida je poređen preostalom strujom (i_{lr}) dobijenom po uzastopnom dodatku analiziranog uzorka. Procenat smanjenja struje (i) je računat po svakom pojedinačnom dodatku analiziranog metanolnog ekstrakta sledećom jednačinom:

$$\% \text{ smanjenja } (H_2O_2) = \left(\frac{i_{lr}}{i_{l0}} - 1 \right) \times 100$$



3.5. Statistička analiza podataka

Eksperimentalne vrednosti su izražene kao srednja vrednost tri pojedinačna određivanja. Za analizu varijanse (ANOVA) korišćen je program Statistica 7.0 (StatSoft, USA). Razlika između srednjih vrednosti, na nivou 5% statističke značajnosti ($p < 0.05$), određivana je korišćenjem Dankan testa.



4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakteristike semena uljane tikve

Za proizvodnju hladno presovanog ulja podjednako se mogu koristiti kako seme uljane tikve golice, tako i seme sa ljuskom. Radi povećanja efikasnosti presovanja, kao i ekonomičnosti procesa, na našim prostorima, pojedini proizvođači često presuju kombinaciju oba tipa semena (Vujasinović i sar., 2010). Pored toga što seme uljane tikve golice čvrstu celuloznu ljusku, i po tome se vidljivo razlikuje od semena sa ljuskom, postoje razlike i u tehnološkim i hemijskim karakteristikama.

4.1.1. Osnovne tehničko-tehnološke karakteristike semena uljane tikve golice i semena sa ljuskom

Tehničko-tehnološke karakteristike semena su važne iz više razloga, a pre svega zbog čuvanja i prerade semena kao i zbog kvaliteta i ekonomičnosti procesa izdvajanja ulja. U okviru ove teze određene su zapreminska masa semena, masa 1000 zrna i određen je udeo ljuske kod uljanih tikvi sa ljuskom, a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 19.

Sadržaj vlage u ispitivanom semenu se kretao od 5,06 do 6,51% što ukazuje na to da je seme bilo dobro osušeno, tj. da je sadržaj vlage odgovarao sadržaju skladišne vlage (Karlović i Andrić, 1996). Prema podacima iz table 19 vidi se da postoje razlike u pogledu zapreminske mase i mase 1000 zrna između semena golice i semena sa ljuskom, što je bilo za očekivati. Zbog udela ljuske, masa 1000 zrna je bila veća kod semena sa ljuskom i kretala se od 236 do 254 g u odnosu na seme golice gde je najveću masu 1000 zrna imao uzorak semena 'F1 Olinka x G', 224 g. Podaci o masi 1000 zrna su posebno značajni kada se izračunava setvena norma, koja ukazuje na količinu semena koja je potrebna za zasejavanje određene površine.

Udeo ljuske kod semena uljanih tikvi sa ljuskom se kretao od $22,45 \pm 0,09$ do $27,02 \pm 0,06\%$, pri čemu je srednja vrednost udela ljuske iznosila 24,68%, što znači da je u 100 g semena bilo 24,68 g ljuske i 75,32 g jezgra. Dakle, može se reći da oko jednu četvrtinu mase semena čini Olivija.

**Tabela 19.** Tehničko-tehnološke karakteristike semena uljane tikve golice i semena uljane tikve sa ljuskom

Oznaka uzorka	Sadržaj vlage (%)	Zapreminska masa (kg/dm^3)	Masa 1000 semena (g)	Udeo ljuske (%)
Seme uljane tikve golice				
OLINKA	5,47±0,07	0,58±0,04	216±0,46	-
SB	5,71±0,12	0,55±0,15	199±0,33	-
F1 OLINKA x G	5,61±0,05	0,58±0,09	224±0,28	-
F1 OLINKA x 371B	5,74±0,09	0,56±0,07	180±0,51	-
GLEISDORFER EXPRESS	6,51±0,10	0,57±0,17	220±0,41	-
GLEISDORFER DIAMANT	5,25±0,12	0,55±0,05	185±0,66	-
K2	6,30±0,08	0,58±0,07	216±0,20	-
Sred. vred. ± SD	5,80±0,09	0,57±0,09	205,7±0,41	-
Opseg variranja	5,47-6,51	0,55-0,58	180 – 224	-
Seme uljane tikve sa ljuskom				
OLIVIJA	6,34±0,15	0,44±0,13	254±0,29	22,45±0,09
DAKI 802	6,17±0,19	0,35±0,03	243±0,58	24,58±0,19
K1	5,06±0,14	0,36±0,05	236±0,47	27,02±0,06
Sred. vred. ± SD	5,86±0,16	0,38±0,07	244,33±0,45	24,68±0,28
Opseg variranja	5,06– 6,34	0,35 – 0,44	236– 254	22,45 – 27,02

4.1.2. Osnovni hemijski sastav semena uljane tikve

Parametri osnovnog hemijskog kvaliteta semena uljane tikve kao uljarice prikazani su u tabeli 20.

Najznačajniji podatak sa stanovišta ispitivanja kvaliteta semena uljarica je sadržaj ulja, koji se u ispitivanim uzorcima kretao od 43,27±0,06 do 54,78±0,40%, računato na suhu materiju. Sadržaj ulja kod semena uljanih tikvi golica se kretao od 43,21 do 48,71% i bio je niži u odnosu na sadržaj ulja koji je određen u semenu uljanih tikvi sa ljuskom, odnosno očišćenom jezgru, i kretao se od 48,70 do 55,18%. U uzorcima semena domaće slobodnooplodne sorte 'Olinka' i F1 hibridima, 'F1 Olinka x G' i 'F1 Olinka x 371B', sadržaj ulja je bio ujednačen i kretao se od 46,04 – 46,72%. Prosečan sadržaj ulja kod golosemenih slobodnooplodnih sorti/hibrida je bio 46,01±0,13%, dok je kod semena sa ljuskom bio 51,97±0,43%. Dobijeni podaci su u skladu sa rezultatima koji se navode u literaturi (Karlović i Andrić, 1996; Karlović i sar., 2001; Vukša i sar., 2003). Bez obzira što je sadržaj ulja sortna karakteristika, veliki uticaj imaju i fenotipski faktori, što nekada dovodi i do znatnih razlika u sadržaju. Upravo iz tih razloga kod uljanih tikvi golica poreklom iz Austrije,



'Gleisdorfer express' i 'Gleisdorfer Diamant', sadržaj ulja je bio 48,45% odnosno 46,33%. Ispitujući sadržaj ulja kod 100 hibridnih linija sorte *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca*, Fruhwirth i Hermetter (2008) su došli do podataka za sadržaj ulja koji se kretao od 41 do 59%.

Tabela 20. Hemijski sastav semena uljane tikve golice i uljane tikve sa ljuskom

Oznaka uzorka	Sadržaj ulja* (%)	Sadržaj proteina* (%)	Mineralne materije (%)	Ukupni ugljeni hidrati (%)	Celuloza (%)
Seme uljane tikve golice					
OLINKA	46,13 ±0,10	35,47 ±0,20	4,56 ±0,03	9,83 ±0,07	3,91 ±0,21
SB	43,27 ±0,06	37,62 ±0,16	5,35 ±0,05	9,24 ±0,07	4,52 ±0,16
F1 OLINKA x G	46,72 ±0,08	36,00 ±0,32	4,63 ±0,09	8,25 ±0,08	4,40 ±0,10
F1 OLINKA x 371B	46,04 ±0,10	36,02 ±0,24	5,26 ±0,05	8,22 ±0,09	4,46 ±0,19
GLEISDORFER EXPRESS	48,45 ±0,26	36,72 ±0,19	5,36 ±0,07	6,61 ±0,06	2,86 ±0,09
GLEISDORFER DIAMANT	46,33 ±0,20	38,19 ±0,19	4,03 ±0,12	7,54 ±0,13	3,91 ±0,18
K2	45,14 ±0,11	36,26 ±0,26	4,79 ±0,17	8,94 ±0,09	4,87 ±0,13
Sred. vred. ± SD	46,01±0,13	36,61±0,20	4,85±0,08	8,38±0,08	4,13±0,15
Opseg variranja	43,21-48,71	35,27- 38,38	3,91-5,43	6,55-9,90	2,77-5,00
Seme uljane tikve sa ljuskom**					
OLIVIJA	52,00 ±0,45	35,57 ±0,30	4,97 ±0,08	5,67 ±0,07	1,79 ±0,04
DAKI 802	54,78 ±0,40	32,67 ±0,27	4,68 ±0,11	5,43 ±0,14	2,41 ±0,12
K1	49,13 ±0,43	36,68 ±0,28	5,19 ±0,04	7,17 ±0,11	1,83 ±0,05
Sred. vred. ± SD	51,97±0,43	34,97±0,28	4,95±0,08	6,09±0,11	2,01±0,07
Opseg variranja	48,70-55,18	32,40-36,96	4,57-5,23	5,29-7,28	1,75-2,53

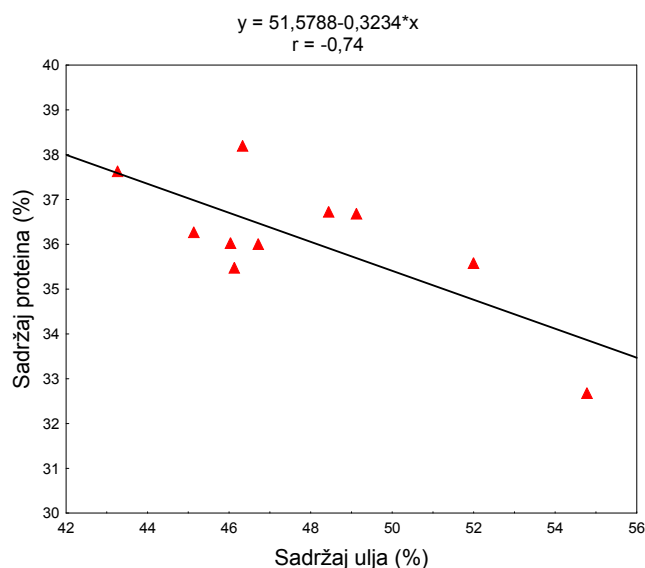
* računato na suhu materiju

** navedene karakteristike se odnose na oljušteno seme (jezgro)

Pored visokog sadržaja ulja, uljarske sirovine često sadrže i druge značajne komponente koje doprinose da pogača, koja zaostaje nakon izdvajanja ulja presovanjem, ima primenu u drugim prehrambenim tehnologijama, ali često i kao dodatak hrani za životinje. U cilju potpune karakterizacije ispitanih uzoraka semena uljanih tikvi određen je sadržaj proteina, celuloze, mineralnih materija i ukupnih ugljenih hidrata.



Iz tabele 20 se vidi da se srednja vrednost sadržaja proteina kreće od $34,97 \pm 0,28\%$ do $36,61 \pm 0,19\%$, računato na suhu materiju. Ne postoji značajna razlika u sadržaju proteina između semena golice i semena sa ljuskom. Vrednosti dobijene u ovom istraživanju su u saglasnosti sa navodima u literaturi (Karlović i sar., 2001; Vukša i sar., 2003; Berenji, 2007). Ispitujući seme tikve, *Cucurbita pepo* L., poreklom iz Egipta, El-Adaway i Taha (2001) su dobili sadržaj proteina od 36,47%, a Idouraine i saradnici (1996) su ispitivali osam golosemenih linija *Cucurbita pepo* L., kod kojih se sadržaj proteina kretao od 37,1-43,7%. Sadržaji ulja i proteina, kao glavnih komponenti ispitivanih uzoraka semena uljanih tikvi, su u jakoj i negativnoj linearnoj zavisnosti, koja iznosi $r = -0,74$ (slika 21).



Slika 21. Linearna zavisnost sadržaja ulja (%) i proteina (%) semena uljane tikve

Veoma bitna komponenta koja doprinosi energetske i nutritivne vrednosti semena uljane tikve, pored sadržaja ulja i proteina, jeste i sadržaj ukupnih ugljenih hidrata. Za izračunavanje sadržaja ukupnih ugljenih hidrata korišćen je proračun koji su u radu naveli Idouraine i saradnici (2001). Oni navode sadržaj ugljenih hidrata od 9,9 do 21,9%, za ispitivane uzorke golosemenih linija uljane tikve, što je značajno više u odnosu na sadržaj koji je određen u ispitivanim uzorcima, 5,43 - 9,83%. Međutim, trebalo bi uzeti u obzir da ovi autori nisu određivali sadržaj celuloze te on nije ušao u proračun za sadržaj šećera. Među ispitivanim uzorcima, seme sa ljuskom je imalo u



proseku 30% niži sadržaj ukupnih ugljenih hidrata u odnosu na golosemene uzorke. Niži sadržaj celuloze, takođe, registrovan je kod uzoraka semena sa ljuskom (1,79 - 2,41%) u odnosu na golosemene. To se može dovesti u vezu sa tim da je sadržaj celuloze određivan kod semena sa ljuskom koja su očišćena za razliku od golosemenih, koja bez obzira što nemaju odrvenelu semenjaču, imaju sve njene slojeve što je doprinelo da vrednosti za sadržaj celuloze budu više i kretale su se od $2,86 \pm 0,09$ do $4,87 \pm 0,13\%$.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 20, može se konstatovati da je sadržaj mineralnih materija ujednačen kod svih uzoraka i kreće se u rasponu od 4,03-5,35%. Nešto niže vrednost navode El-Adaway i Taha (2001), 3,21%, u ispitivanom semenu tikve *Cucurbita pepo* L., a Al-Khalifa (1996) navodi vrednost od 1,27%, u uzorku egipatske muskatne tikve (*Cucurbita moschata*), na šta je verovatno imalo uticaja podneblje gde je tikva uzgajana tj., toplija i suvlja klima.

4.2. Senzorski kvalitet i boja hladno presovanog tikvinog ulja

4.2.1. Senzorski kvalitet tikvinog ulja

Senzorska svojstva (miris, ukus i boja) hladno presovanog ulja semena uljane tikve su vrlo specifična i jedinstvena. Za razliku od devičanskog tikvinog ulja, koje ima izraženu aromu na „prženo“, hladno presovano ulje ima blagu aromu koja podseća na sirovo-osušeno seme tikve. Boja ulja je vrlo karakteristična, što je od posebnog značaja za potrošače. Kreće se u nijansama crvene, smeđe, braon sve do zelenkaste (tabela 21).

Uzorci ulja domaćih samooplodnih sorti i F1 hibrida uljanih tikvi golica, u koje ubrajamo i komercijalni uzorak 'K2', su bili vrlo sličnih senzorskih karakteristika i odlikovali su se blagom i prijatnom aromom. Miris je imao voćnu notu, koja podseća na miris zelene jabuke, a ukus, koji je jako prijatan, imao je izraženu aromu na „meso“ tikve. Boja je bila dopadljiva, crvenkasta sa žućkasto-zelenkastim nijansama, a u tankom sloju je više žućkasto-narandžasta. U tabeli 21 date su opisne senzorske karakteristike ispitivanih uzoraka tikvinog ulja dobijenog postupkom hladnog presovanja.

**Tabela 21.** Opisne senzorske karakteristike hladno presovanog tikvinog ulja

Oznaka uzorka	Opisne senzorske karakteristike		
	Boja	Miris	Ukus
OLINKA	Crvenkasta u debljem, sa žućkasto-zelenkastim nijansama u tankom sloju ulja	Svojtven osušenom semenu tikve, voćni, podseća na jabuku	Svojtven, prijatan, izražena aroma na tikvu (meso tikve)
SB	Crvenkasta u debljem, sa žućkasto-zelenkastim nijansama u tankom sloju ulja	Svojtven sirovom semenu tikve, voćni, podseća na jabuku	Svojtven, prijatan, izražena aroma na tikvu (meso tikve)
F1 OLINKA x G	Crvenkasta u debljem, sa žućkasto-zelenkastim nijansama u tankom sloju ulja	Svojtven sirovom semenu, voćni, podseća na jabuku	Svojtven, prijatan, izražena aroma na tikvu (meso tikve)
F1 OLINKA x 371B	Crvenkasta u debljem, sa žućkasto-zelenkastim nijansama u tankom sloju ulja	Svojtven sirovom semenu, voćni, podseća na jabuku	Svojtven, prijatan, izražena aroma na tikvu (meso tikve)
GLEISDORFER EXPRESS	Svetlo smeđa do crvenkaste	Svojtven sirovom semenu tikve	Svojtven osušenom semenu tikve
GLEISDORFER DIAMANT	Tamnocrvena	Svojtven sirovom semenu tikve	Svojtven osušenom semenu tikve sa izvesnom gorčinom
K2	Crvenkasta sa žućkasto-zelenkastim nijansama u sloju	Svojtven sirovom semenu, voćni, podseća na jabuku	Svojtven, prijatan, izražena aroma na tikvu (meso tikve)
OLIVIJA	Svetlo smeđa do crvenkasta	Svojtven, vrlo blag, slabo izražen	Svojtven tikvi sa ljuskom, veoma prijatan, sa ukusom na orah
DAKI 802	Svetlo smeđa do crvenkasta	Svojtven, vrlo blag, slabo izražen	Svojtven tikvi sa ljuskom, veoma prijatan, sa ukusom na orah
K1	Svetlo smeđa do crvenkasta	Svojtven, vrlo blag, slabo izražen	Svojtven tikvi sa ljuskom, veoma prijatan, sa ukusom na orah

F1 hibridi poreklom iz Austrije, 'Gleisdorfer Express' i 'Gleisdorfer Diamant', razlikovali su se po senzorskim karakteristikama, kako međusobno,



tako i od ostalih uzoraka ulja uljanih tikvi golica. Ulje iz semena uljane tikve golice 'Gleisdorfer Express' je imalo aromu svojstvenu sirovom semenu tikve, a boja mu je bila karakteristična, crvenkasta. Uzorak ulja poreklom iz semena uljane tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant', je bio vrlo specifičan. Ulje je bilo izuzetno gusto i viskozno. Miris je bio svojstven osušenom semenu tikve, ali je na ukusu primećena izvesna gorčina, što se dovodi u vezu sa višim Kbr koji je ovaj uzorak imao i ukazuje da je seme verovatno bilo nešto starije. Boja je bila tamnocrvena u debljem sloju, a braonkasto-zelena u tankom sloju.

Uzorci ulja poreklom iz semena tikvi sa ljuskom, 'Olivija', 'Daki', i 'K1', su bili ujednačenih senzorskih karakteristika. Aroma je bila svojstvena uljanoj tikvi sa ljuskom. Miris blag, veoma slabo izražen, a ukus izuzetno prijatan, podseća na orah i može se reći da je ulje »pitko«. Boja je bila znatno svetlija u odnosu na uzorke ulja poreklom iz uljanih tikvi-golica, svetlo smeđa do crvenkaste, a razliveno u tankom sloju ulje je imalo čisto svetlo-zelenu boju. Ove definisane senzorske karakteristike hladno presovanog ulja semena uljane tikve se znatno razlikuju od devičanskog tikvinog ulja, što je u skladu i sa literaturnim podacima (Vujasinović i sar., 2010).

4.2.2. Karakteristike boje tikvinog ulja

Senzorna karakteristika koja tikvino ulje posebno odvaja od ostalih biljnih ulja jeste specifična boja. Boja biljnih ulja zavisi od vrste i količine prisutnih pigmenata, a najzastupljeniji su karotenoidi i hlorofili. U okviru ovih istraživanja, kao kvalitativni i kvantitativni pokazatelji boje tikvinog ulja, određeni su: sadržaj β -karotena, ukupni hlorofili i transparentija ulja semena uljane tikve. Rezultati su prikazani u tabeli 22.

Sadržaj β -karotena u ispitivanim uzorcima ulja semena uljane tikve se kretao od 9,0 do 57,25 mg/kg ulja. Ove vrednosti ukazuju na izuzetno visok sadržaj β -karotena koji je čak i do 10 puta viši, kao u slučaju uzorka ulja iz semena uljane tikve golice 'Gleisdorfer Diamant' - $56,5 \pm 0,75$ mg/kg, nego što se u literaturi navodi za devičanska tikvina ulja. Parry i sar. (2006) navode sadržaj β -karotena od 5957,6 μ g/kg u devičanskom tikvinom ulju, a sličnu



vrednost navode i Tuberoso i sar. (2007), 5,5 mg/kg, takođe, u devičanskom tikvinom ulju.

Tabela 22. Sadržaj β -karotena, ukupnih hlorofila i transparentija hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	β -karoten (mg/kg)	Ukupni hlorofili (mg/kg)	Transparentija ^x $\lambda = 455 \text{ nm}$
Ulje semena uljane tikve golice			
OLINKA	26,1 \pm 0,56 ^a	3,34 \pm 0,34 ^a	12,75 \pm 0,06 ^a
SB	36,6 \pm 2,16 ^b	3,64 \pm 0,19 ^a	10,07 \pm 0,02 ^b
F1 OLINKA x G	35,2 \pm 0,25 ^c	3,76 \pm 0,12 ^a	8,90 \pm 0,02 ^c
F1 OLINKA x 371B	35,4 \pm 0,55 ^c	3,62 \pm 0,29 ^a	11,29 \pm 0,26 ^d
GLEISDORFER EXPRESS	31,3 \pm 0,88 ^d	2,60 \pm 0,09 ^b	14,44 \pm 0,09 ^e
GLEISDORFER DIAMANT	56,5 \pm 0,75 ^e	3,80 \pm 0,07 ^{ca}	0,51 \pm 0,03 ^f
K2	17,0 \pm 0,36 ^f	1,58 \pm 0,11 ^d	20,43 \pm 0,01 ^g
Srednja vred. \pm SD	34,01 \pm 0,79	3,19 \pm 0,19	11,20 \pm 0,07
Opseg variranja	16,64 – 57,25	1,47 – 3,87	0,48 – 20,44
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom			
OLIVIJA	23,3 \pm 0,51 ^g	1,96 \pm 0,16 ^e	13,21 \pm 0,15 ^h
DAKI 802	17,5 \pm 0,75 ^{hf}	1,75 \pm 0,09 ^e	22,83 \pm 0,04 ⁱ
K1	9,5 \pm 0,50 ⁱ	1,26 \pm 0,05 ^f	34,11 \pm 0,04 ^j
Srednja vred. \pm SD	16,77 \pm 0,59	1,66 \pm 0,10	23,38 \pm 0,08
Opseg variranja	9,0 – 23,81	1,21 – 2,12	13,06 – 34,15

različita mala slova u koloni ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u sadržaju β -karotena, hlorofila i transparentiji između slobodnooplodnih sorti/hibrida ($p < 0,05$)

^x10%-ni rastvor ulja u ugljentetrahloridu

Značajno veće količine β -karotena, čak i do pet puta, imali su uzorci ulja iz semena uljanih tikvi golica u odnosu na ulja iz semena uljanih tikvi sa ljuskom. Objašnjenje za ovakav udeo β -karotena u ispitivanim uzorcima je verovatno u tome, kao što navode Maiani i sar. (2009), da je sadržaj karotenoida uslovljen sortom, klimatskim uslovima, uslovima skladištenja, ambalažiranjem i procesom proizvodnje. Uticaj pomenutih faktora potkrepljuju podacima da je sadržaj karotenoida značajno varirao u zavisnosti od sorte lubenice i kod ispitanih 50 sorti se kretao od 3700-12200 mg/100g. Značajna razlika je postojala u sadržaju likopena u paradajzu u dve uzastopne godine u zavisnosti od vremenskih prilika. Zatim, paradajz uzgajan na otvorenom polju

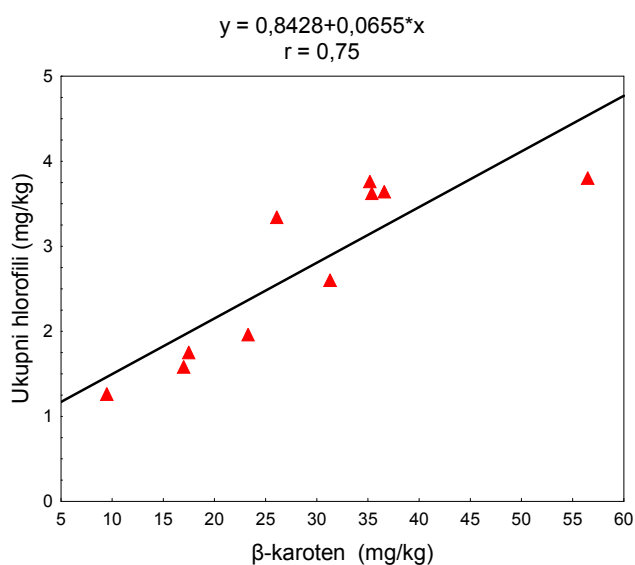


imao je viši sadržaj likopena od onog koji je uzgajan u stakleniku, kao i paradajz koji je skladišten na od 15-25 °C imao je dva puta više likopena (7,5 mg/100g) od paradajza koji je čuvan u hladnjači na 7 °C (3,2 mg/100g) (Maiani i sar., 2009).

Potpuno suprotna situacija je sa ukupnim hlorofilima, koji su u ispitivanim uzorcima ulja bili prisutni u 10 puta manjoj količini u poređenju sa vrednostima koje se navode u literaturi za devičanska tikvina ulja. Sadržaj ukupnih hlorofila u ispitivanim uzorcima hladno presovanog tikvinog ulja se kretao od $1,26 \pm 0,05$ do $3,80 \pm 0,07$ mg/kg. Činjenica je da su karotenoidi dominantni pigmenti u tikvinom ulju, jer bez obzira što je spoljašnji omotač tikvinog semena zelene boje, ona ne potiče od molekula hlorofila već od protohlorofila. Ovaj pigment se potpuno razlikuje od hlorofila i pripada porfirinskim jedinjenjima (Schoefs, 2002). Međutim, Tuberoso i sar. (2008) navode značajno više vrednosti za sadržaj ukupnih hlorofila, 30,8 mg/kg, u devičanskom tikvinom ulju, što ukazuje da i sam postupak dobijanja utiče na sadržaj ovog pigmenta u tikvinom ulju. Dobijeni rezultati ipak ukazuju da ulja semena uljane tikve golice imaju veći sadržaj ukupnih hlorofila u odnosu na ulje dobijena iz jezgra semena sa ljuskom. Prosečan sadržaj hlorofila kod ulja poreklom iz semena golica ($3,19 \pm 0,19$ mg/kg) je bio skoro dva puta viši u odnosu na sadržaj hlorofila kod ulja poreklom iz semena sa ljuskom ($1,66 \pm 0,10$ mg/kg).

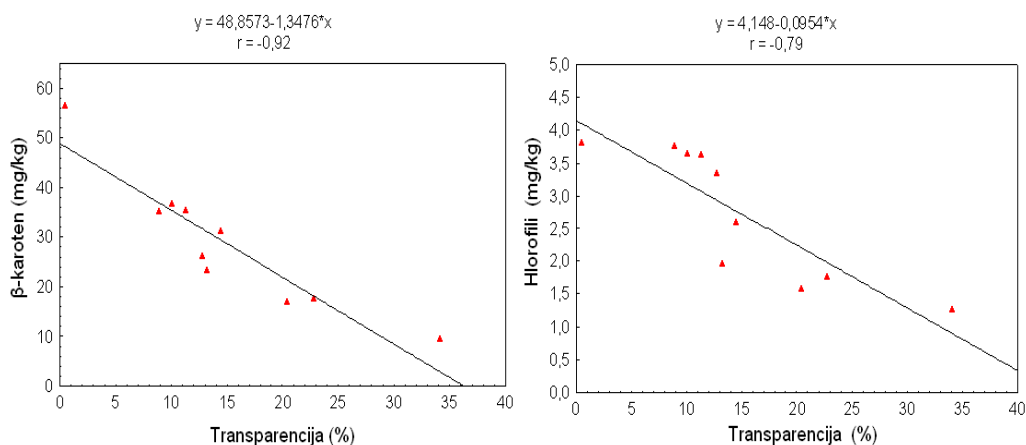
Ni u slučaju ovih rezultata nije bilo moguće napraviti adekvatno poređenje jer nema literaturnih podataka o sadržaju β -karotena i ukupnih hlorofila u hladno presovanom ulju semena uljane tikve. Sadržaj β -karotena je, kao što se sa slike 22 vidi, u jakoj, pozitivnoj korelaciji sa sadržajem ukupnih hlorofila, $r = 0,75$.

Razlike u boji, koje su konstatovane vizuelno kod ispitivanih uzoraka, potvrdili su i rezultati transparentije koji su bili u širokom rasponu i kretali su se od $0,51 \pm 0,03$ do $34,11 \pm 0,04\%$.



Slika 22. Linearna zavisnost sadržaja ukupnih hlorofila i β -karotena tikvinog ulja

Najmanju transparentiju, $0,51 \pm 0,03\%$, je imao uzorak ulja poreklom iz semena uljane tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant' koji je imao najviši sadržaj β -karotena, $56,5 \pm 0,75$ mg/kg i relativno visok sadržaj hlorofila, $3,80 \pm 0,07$ mg/kg. Uzorak ulja sa najnižim sadržajem ova dva pigmenta, iz semena uljane tikve sa ljuskom 'K1', imao je najveću transparentiju. Utvrđena je snažna i negativna linearna zavisnost između transparentije i sadržaja pigmentata, β -karotena ($r = -0,92$) i hlorofila ($r = -0,79$) (slika 23).



Slika 23. Zavisnost sadržaja β -karotena i ukupnih hlorofila i transparentije tikvinog ulja



Vizuelni doživljaj boje je uglavnom u funkciji pigmenata prisutnih u ulju, ali je takođe i pod uticajem morfologije oka. Signali dobijeni iz retine preko optičkog nerva se sprovode do mozga i interpretiraju boju. Svaka boja može biti opisana sa tri parametra koje je 1976. godine usvojila CIE (Commission Internationale de l'Eclairage): svetloća L^* , koja se kreće od crne (-100) do bele (+100) i koordinate a^* i b^* koje određuju boju na dijagramu hromatičnosti vertikalno na L^* osu. Na horizontalnoj osi, pozitivne i negativne vrednosti za a^* ukazuju na intezitet nijanse crvenog (pozitivne vrednosti) tj. nijanse zelenog (negativne vrednosti), dok na vertikalnoj osi, b^* ukazuju na na nijanse žutog (pozitivne vrednosti) tj. plavog (negativne vrednosti) (Kreft i Kreft, 2007). Kako vrednosti za a^* i b^* rastu, boja postaje zasićenija (raste hromatičnost), a kako se približavaju nuli boja postaje neutralnija (bela, siva ili crna) (Nyam i sar., 2009). Rezultati određivanja CIE $L^*a^*b^*$ koordinata ulja semena uljane tikve dati su u tabeli 23.

Tabela 23. Boja po CIE $L^*a^*b^*$ koordinatama ispitivanih uzoraka tikvinog ulja

Oznaka uzorka	L^* (%)	a^*	b^*	λ^* (nm)
Ulje semena uljane tikve golice				
OLINKA	20,49	5,51	0,60	602
SB	18,70	4,50	0,40	605
F1 OLINKAxG	19,76	3,94	0,40	605
F1 OLINKA x 371B	18,82	3,26	0,28	604
GLEISDORFER EXPRESS	19,94	4,01	0,61	606
GLEISDORFER DIAMANT	19,76	0,68	0,16	600
K2	19,17	3,51	0,53	605
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom				
OLIVIJA	20,39	3,54	0,33	614
DAKI 802	18,22	4,86	0,84	614
K1	18,81	5,03	1,17	609

* dominantna talasna dužina



Uzorak ulja iz semena uljane tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant' imao je najnižu vrednost parametra a^* i bio "najzeleniji", a uzorak ulja iz komercijalnog semena uljane tikve sa ljuskom, 'K1', najvišu vrednost za parameter b^* odnosno bio je "najžućići", s obzirom da su to bili uzorci sa najvišim odnosno najnižim sadržajem β -karotena, doveli smo u ih u korelaciju i zaključili da postoji jaka, negativna korelacija β -karotena sa parametrom a^* ($r=-0,74$) i sa parametrom b^* ($r=-0,81$). Hlorofil je bio u slaboj, negativnoj korelaciji sa parametrom $a^*=-0,35$ i u jakoj, negativnoj korelaciji sa parametrom $b^*=-0,71$.

Vizuelni doživljaj boje i rezultati dobijeni za svetloću nisu bili u saglasnosti, jer je npr. ulje iz semena tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant' imalo izrazito tamnu boju ali sudeći po L^* vrednostima nije značajno odstupalo od ostalih uzoraka.

Dominantna talasna dužina uzoraka kretala se od 600 nm, kod ulja poreklom iz semena golice austrijskog hibrida 'Gleisdorfer Diamant', do 614 nm što je zabeleženo kod uzoraka ulja poreklom iz semena sa ljuskom 'Olivija'i 'Daki'. Ove talasne dužine nalaze se u narandžasto-crvenoj i crvenoj oblasti, što dokazuje da su karotenoidi dominantni pigmenti u ispitivanim uljima.

4.3. Sastav i karakteristike hladno presovanog tikvinog ulja

Jestiva ulja se svrstavaju u osnovne životne namirnice, te njihov kvalitet i karakteristike su obuhvaćeni odgovarajućim zakonskim propisima. Međutim, Pravilnik o kvalitetu jestivih ulja (Pravilnik, 2006), za tikvino ulje ne sadrži kompletne podatke za karakterizaciju ove vrste ulja. Iz tih razloga u ispitanim uzorcima određen je detaljan sastav i karakteristike ulja.

Osim pokazatelja kvaliteta i karakterizacije ulja, savremena nauka o lipidima sve više traži i određivanje nutritivne vrednosti, kao i podatke o održivosti. Pokazatelji na bazi kojih se procenjuje nutritivna vrednost i oksidativna stabilnost tikvinog ulja su, takođe, određeni. Rezultati analiza su prikazani u narednim segmentima.



4.3.1. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike i kvalitet tikvinog ulja

Parametri osnovnog kvaliteta i fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih ulja prikazane su u tabeli 24.

Vrednosti koje se odnose na fizičko-hemijske karakteristike kretale su se u granicama koje su propisane Pravilnikom (2006) za ovu vrstu ulja. Vrednosti dobijene za indeks refrakcije, 1,471 – 1,475, i relativnu zapreminsku masu, 0,917 – 0,922, su slične vrednostima koje su navedene i u literaturi za tikvina ulja različitog porekla (Al-Khalifa, 1996; Tsaknis i sar., 1997; Nyam i sar., 2009; Parry i sar., 2006). Veća variranja u odnosu na ove vrednosti ukazivala bi da je došlo do značajnih hidrolitičkih i oksidativnih promena u semenu i ulju.

Kao što se vidi iz tabele 24, jodni broj uzoraka se kreće od 95 do 116 g/100g, što ukazuje da se radi o ulju koje ima visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina, a vrednosti koje se odnose na saponifikacioni broj i kreću se u rasponu od 184 do 193 mgKOH/g, govore o tome da među masnim kiselinama prisutnim u triacilglicerolima ovog ulja više je onih sa većim brojem C atoma, tj. dužeg lanca.

U pogledu sadržaja neosapunjivih materija rezultati su prilično ujednačeni i kreću se od 6,0 do 9,3 g/kg, što ukazuje da poreklo semena nije imalo uticaja na sadržaj neosapunjivih materija. Romanić i sar. (2008) navode slične vrednosti za sadržaj neosapunjivih, 6,1 g/kg, u hladno presovanom ulju semena uljane tikve golice, 'Olinka'. Prema literaturnim podacima sadržaj neosapunjivih materija može biti znatno viši i često je uslovljen postupkom proizvodnje (Nakić i sar., 2006). Među ispitanim uzorcima nije bilo značajnih razlika u sadržaju neosapunjivih materija kod golosemenih i uljanih tikvi sa ljuskom.

**Tabela 24.** Osnovni kvalitativni pokazatelji i fizičko-hemijske karakteristike uzoraka hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	Parametri osnovnog hemijskog kvaliteta		Karakteristike za identifikaciju ulja*				
	Pbr (mmol/kg)	Kiselinski broj (mgKOH/g)	Indeks refrakcije n_D^{20}	Rel. zaprem. masa (20°C/H ₂ O 20°C)	Jbr (g/100g)	Sbr (mgKOH/g)	Neosapunjive materije (g/kg)
Ulje semena uljane tikve golice							
OLINKA	1,91±0,14	0,95±0,01	1,472±0,01	0,919±0,00	106	184±0,02	8,2±0,04
SB	1,77±0,24	0,93±0,02	1,473±0,01	0,920±0,03	112	187±0,11	6,0±0,02
F1 OLINKAxG	2,21±0,17	0,80±0,01	1,471±0,01	0,920±0,11	111	187±0,01	7,5±0,00
F1 OLINKA x 371B	2,97±0,31	4,36±0,17	1,474±0,09	0,918±0,03	111	185±0,06	7,0±0,01
GLEISDORFER EXPRESS	3,50±0,22	1,10±0,09	1,471±0,07	0,921±0,06	115	189±0,13	8,0±0,02
GLEISDORFER DIAMANT	1,80±0,29	4,75±0,23	1,475±0,00	0,922±0,01	95	190±0,23	7,9±0,04
K2	3,75±0,09	1,11±0,12	1,474±0,03	0,920±0,09	108	193±0,23	8,0±0,03
Sred. vred. ± SD	2,56±0,21	2,00±0,09	1,473±0,07	0,920±0,05	107,71	188,29±0,11	7,9±0,02
Opseg variranja	1,53-3,84	0,79-4,98	1,464-1,475	0,915-0,923	95-115	183,98-193,23	5,98-8,24
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom							
OLIVIJA	2,27±0,11	0,92±0,07	1,474±0,05	0,918±0,04	109	187±0,04	7,8±0,05
DAKI 802	3,43±0,31	0,75±0,07	1,472±0,16	0,918±0,06	109	187±0,12	7,7±0,05
K1	3,25±0,23	1,17±0,10	1,475±0,06	0,917±0,01	116	190±0,10	7,9±0,05
Sred. vred. ± SD	2,98±0,22	0,95±0,08	1,474±0,09	0,918±0,04	108,33	188±0,09	7,8±0,05
Opseg variranja	2,16-3,74	0,68-1,27	1,312-1,481	0,916-0,922	109-116	186,88-190,10	7,65-7,95

* prema Pravilniku o kvalitetu ulja (Pravilnik, 2006)



U ovom delu istraživanja, ispitivan je i osnovni hemijski kvalitet ulja određivanjem peroksidnog i kiselinskog broja (tabela 24). Ova dva parametra su veoma važna jer ukazuju na trenutno stanje i kvalitet ulja. Iako su se vrednosti dobijene za Pbr, 1,53 – 3,84 mmol/kg, kretale u granicama koje su dozvoljene Pravilnikom (2006) (maksimalno 7,5 mmol/kg) možemo reći da se radi o nešto višim vrednostima. S obzirom da se radi o postupku hladnog presovanja, gde temperatura tokom izdvajanja ulja nije prelazila 45 °C, ne možemo govoriti o uticaju visokih temperatura, kao što je to slučaj kod devičanskih ulja. Takođe, ne možemo ovo pripisati eventualnim nečistoćama semena ili prisutnoj ljusci, jer je seme bilo izuzetno dobro očišćeno i bez tragova ljuske. Kiselinski broj kod većine uzoraka je bio ispod 1 mgKOH/kg, dok je kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica, 'F1 Olinka x 371B' i 'Gleisdorfer Diamant', bio preko 4 mgKOH/kg što je značajno umanjilo kvalitet ovih uzoraka ulja. Razlog može biti nedovoljna zrelost semena ili je seme eventualno bilo zaraženo bakterijama i plesnima koje luče lipaze što je dovelo do hidrolize triacilglicerola još tokom čuvanja semena. Prema Pravilniku (2006) maksimalna dozvoljena granica za kiselost je 4 mgKOH/g ulja.

4.4. Nutritivna vrednost tikvinog ulja

4.4.1. Sastav i sadržaj pojedinih masnih kiselina tikvinog ulja

Masne kiseline molekula triacilglicerola su reaktivni deo molekula masti i određuju njena fizička i hemijska svojstva. U tabeli 25 dat je prikaz sastava masnih kiselina ispitivanih uzoraka tikvinog ulja.



Tabela 25. Sastav i sadržaj masnih kiselina hladno presovanog ulja semena uljane tikve

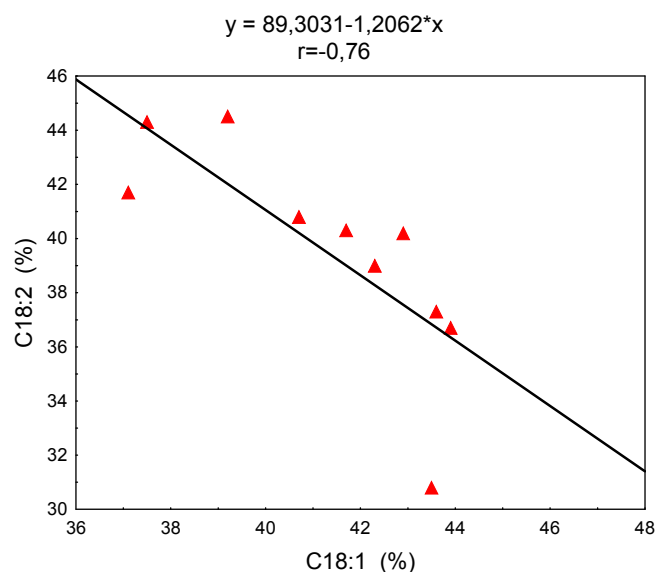
Masna kiselina (% mas.)	<i>Ulje semena uljane tikve golice</i>							<i>Ulje semena uljane tikve sa ljuskom</i>		
	Olinka	SB	F1 Olinka x G	F1 Olinka x 371B	Gleisdorfer Express	Gleisdorfer Diamant	K2	Olivija	DAKI 802	K1
C14:0	nd	0,1±0,03	0,2±0,04	nd	0,2±0,03	0,2±0,00	nd	nd	nd	nd
C16:0	12,9±0,09 ^{a*}	11,6±0,06 ^b	11,8±0,09 ^b	11,4±0,02 ^c	11,5±0,11 ^{db}	15,3±0,30 ^e	13,3±0,09 ^{fa}	11,9±0,12 ^g	15,5±0,10 ^h	11,2±0,02 ^{iaf}
C16:1	nd	nd	nd	0,2±0,11	nd	0,2±0,13	nd	nd	nd	nd
C18:0	6,2±0,05 ^a	5,1±0,01 ^a	6,2±0,03 ^b	6,1±0,09 ^c	6,2±0,09 ^{db}	9,3±0,02 ^e	5,6±0,06 ^f	6,5±0,10 ^g	5,3±0,08 ^h	5,2±0,08 ^h
C18:1	43,9±0,04 ^a	42,9±0,02 ^b	40,7±0,06 ^c	41,7±0,01 ^d	37,5±0,08 ^e	43,5±0,03 ^f	43,6±0,11 ^g	42,3±0,05 ^{hg}	37,1±0,109 ⁱ	39,2±0,10 ^j
C18:2	36,7±0,06 ^a	40,2±0,20 ^b	40,8±0,07 ^c	40,3±0,31 ^d	44,3±0,04 ^e	30,8±0,09 ^f	37,3±0,01 ^g	39,0±0,12 ^h	41,7±0,17 ^{ic}	44,5±0,15 ^j
C18:3	0,1±0,12 ^a	0,1±0,21 ^a	0,2±0,19 ^b	0,3±0,21 ^c	0,2±0,29 ^{dc}	0,1±0,10 ^{ea}	0,3±0,19 ^{fc}	0,2±0,18 ^{gb}	0,1±0,16 ^{ha}	0,2±0,22 ^{ibc}
C20:0	nd	nd	nd	nd	nd	0,2±0,12	nd	0,1±0,00	nd	nd
C22:0	nd	nd	nd	0,4±0,17	0,1±0,00	0,5±0,15	nd	nd	0,3±0,00	nd
SFA	19,1±0,14	16,8±0,10	18,2±0,16	17,9±0,28	18,0±0,0,23	25,5±0,59	18,9±0,15	18,5±0,22	21,1±0,18	16,4±0,10
MUFA	43,9±0,78	42,9±0,67	40,7±0,66	41,9±0,78	37,5±0,55	43,7±0,71	43,6±0,69	42,3±0,70	37,1±0,70	39,2±0,69
PUFA	36,8±0,79	40,3±0,88	41,0±0,79	40,6±0,66	44,5±0,59	30,9±0,60	37,6±0,88	39,2±0,69	41,8±0,70	44,7±0,78
$\frac{MUFA+PUFA}{SFA}$	4,2	4,9	4,5	4,6	4,5	2,9	4,3	4,4	3,7	4,7
$\frac{PUFA}{MUFA}$	0,84	0,94	1,00	0,97	1,19	0,71	0,86	0,93	1,13	1,14

* različita mala slova po redovima ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u sadržaju dominantnih masnih kiselina između uzoraka ulja (p<0,05)
 nd – nije detektovano; SFA – zasićene masne kiseline; MUFA – mononezasićene masne kiseline; PUFA – polinezasićene masne kiseline



Prema sastavu masnih kiselina ulje semena uljane tikve pripada grupi ulja oleinsko-linolnog tipa. Kao što se vidi iz tabele 25 sadržaj ove dve dominantne masne kiseline se kreće od $37,1 \pm 0,11$ do $43,9 \pm 0,04\%$ za oleinsku masnu kiselinu i $30,8 \pm 0,09$ do $44,5 \pm 0,015\%$ za linolnu masnu kiselinu. Značajne po sadržaju su i dve zasićene masne kiseline, palmitinska ($11,18 - 15,60\%$) i stearinska ($5,11 - 9,32\%$). U tragovima su identifikovane miristinska (C14:0), palmitooleinska (C16:1), linolenska (C18:3), arahinska (C20:0) i behenska (C22:0). Dobijeni podaci su u saglasnosti sa rezultatima koje su saopštili razni autori (Schuster, 1983; Wentzel, 1987; Karlović i sar., 2001; Fruhwirth i sar., 2003; Vukša i sar., 2003; Vujasinović i sar., 2010). Sličan profil masnih kiselina, sa dominantnom oleinskom i linolnom masnom kiselinom, imaju još i ulja suncokreta (*Helianthus annuus*), kukuruznih klica (*Zea mais*), pšeničnih klica (*Triticum aestivum*), semena artičoka (*Cynara scolymus*), susama (*Sesamum indicum*), luka (*Allium cepa*), kumina (*Cuminum cymimum*), boražine (*Borago officinalis*) i kvinoe (*Chenopodium quinua*) (Dubois i sar., 2007).

Poreklo hibrida je imalo uticaja na sadržaj pojedinih masnih kiselina. Kod većine uzoraka ulja dobijenih iz semena uljane tikve golice dominantna je oleinska masna kiselina. Relativan sadržaj oleinske masne kiseline je u negativnoj korelaciji sa relativnim sadržajem linolne masne kiseline ($r = -0,76$, slika 24), koja je dominantna kod većine uzoraka ulja poreklom iz semena uljane tikve sa ljuskom. Uzorak ulja poreklom iz golosemene uljane tikve 'F1 OlinkaxG' imao je gotovo isti sadržaj oleinske ($40,7 \pm 0,06\%$) i linolne masne kiseline ($40,8 \pm 0,07\%$) odnosno odnos PUFA i MUFA kod ovog uzorka je bio jednak 1,00, što je uticalo na oksidativnu stabilnost ovog uzorka.



Slika 24. Linearna zavisnost sadržaja oleinske i linolne masne kiseline ($r = -0,76$)

S obzirom na to da je sastav masnih kiselina veoma značajan pokazatelj nutritivne vrednosti biljnih ulja, ali i njihove oksidativne stabilnosti, bilo je važno odrediti i ukupan sadržaj SFA, MUFA i PUFA. Posmatrano sa stanovišta oksidativne stabilnosti ulja poželjan je viši sadržaj SFA, ali sa nutritivnog stanovišta, u cilju prevencije koronarnih obolenja, ulja sa višim sadržajem MUFA imaju prednost. Takođe, veoma bitan je i sadržaj linolne masne kiseline (PUFA) s obzirom da je u pitanju esencijalna ω -6 masna kiselina. Istraživanja su pokazala da, kada je u pitanju snižavanje LDL holesterola, linolna kiselina, jedina među PUFA, utiče na snižavanje LDL holesterola, dok oleinska masna kiselina ima neutralan efekat (Rubba i Lannuzzi, 2001; Okuyama, 2001). Ukupan sadržaj nezasićenih masnih kiselina ispitanih ulja u proseku je bio 4 puta veći u odnosu na zasićene. Ulje poreklom iz austrijskog F1 hibrida golosemene uljane tikve, 'Gleisdorfer Diamant', imao je najviši sadržaj SFA ($25,5 \pm 0,59\%$) i najniži sadržaj PUFA ($30,9 \pm 0,60\%$).

Sastav masnih kiselina jeste sortna karakteristika, ali može veoma da varira i u zavisnosti od klimatskih faktora. Murković i sar. (1996) su prateći uticaj spoljnih temperatura na sadržaj oleinske i linolne masne kiseline u semenu tikve, došli do zaključka da što su temperature niže tokom poslednjih nedelja zrenja, seme će imati viši sadržaj linolne u odnosu na oleinsku masnu kiselinu.



4.4.2. Sastav i sadržaj tokoferola tikvinog ulja

Tokoferoli su veoma važne negliceridne komponente biljnih ulja i ukupan sadržaj ovih prirodnih antioksidanasa, kao i prisustvo određenih njihovih izomera, zavisi od mnogo činilaca (sortnih karakteristika semena, vrste ulja, klimatskih uslova, postupaka izdvajanja ulja, metode određivanja tokoferola itd.). Postoje 4 izomerna oblika tokoferola: α -, β -, γ - i δ -tokoferol. α -tokoferol povećava biološku vrednost biljnih ulja, a γ - i δ - izomeri utiču na povećanje oksidativne stabilnosti ulja. β -izomer je retko prisutan u biljnim uljima (Pongracz i sar., 1995; Kamal-Eldin, 2006). Sastav i sadržaj tokoferola u ispitivanim uljima prikazan je u tabeli 26.

Tabela 26. Sastav i sadržaj tokoferola u ispitivanim uzorcima hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	α -tokoferol (mg/100g)	β + γ tokoferol (mg/100g)	δ -tokoferol (mg/100g)
Ulje semena uljane tikve golice			
OLINKA	5,39±0,05 ^{a*}	44,59±0,69 ^a	2,99±0,12 ^a
SB	4,57±0,05 ^b	40,09±0,09 ^b	4,26±0,07 ^b
F1 OLINKAxG	4,28±0,02 ^c	49,96±0,22 ^c	4,08±0,11 ^c
F1 OLINKA x 371B	3,82±0,17 ^d	40,68±1,06 ^{db}	3,57±0,03 ^d
GLEISDORFER EXPRESS	2,55±0,25 ^e	32,26±0,04 ^e	9,71±0,06 ^e
GLEISDORFER DIAMANT	2,98±0,08 ^f	34,65±1,90 ^e	10,54±0,20 ^f
K2	5,20±0,07 ^{ga}	53,60±0,01 ^f	5,31±0,01 ^g
Sred. vred. ± SD	4,11±0,10	42,55±0,57	5,78±0,09
Opseg variranja	2,90-5,44	32,22-53,61	2,87-10,74
Prosečan udeo (%) u ukup. sadržaju	5,48-8,41	73,64-83,61	6,43-16,44
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom			
OLIVIJA	4,60±0,11 ^{hb}	46,99±0,04 ^g	5,55±0,05 ^h
DAKI 802	4,72±0,07 ^{hb}	29,92±0,03 ^h	3,39±0,03 ⁱ
K1	2,61±0,07 ^{ie}	34,51±0,65 ^{ief}	10,44±0,04 ^{if}
Sred. vred. ± SD	3,98±0,08	37,14±0,06	6,46±0,04
Opseg variranja	2,54-4,79	29,89-47,03	3,36-10,48
Prosečan udeo (%) u ukup. sadržaju	6,51-8,57	74,67-85,28	8,46-18,95

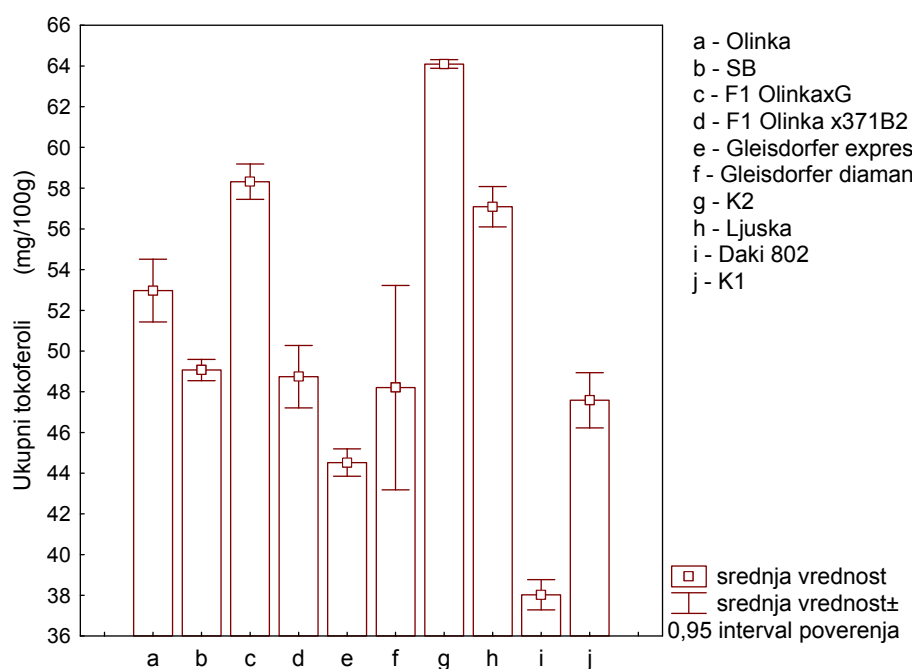
*različita mala slova u kolonama ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u sadržaju pojedinih izomera tokoferola u ispitivanim uzorcima ulja ($p < 0,05$)

Ovim istraživanjem je potvrđeno da je u tikvinom ulju dominantan β + γ -tokoferol. Kao što se vidi iz tabele 26 sadržaj β + γ -tokoferola se kreće od 29,92±0,03 do 53,60±0,01 mg/100g odnosno procentualno je najviše zastupljen i to sa 73,64-85,28% u ukupnom sadržaju tokoferola. β -tokoferol je prisutan u zanemarljivo maloj količini i bilo ga je vrlo teško razdvojiti od γ -



tokoferola. Sadržaj α -tokoferola se kreće od $2,55 \pm 0,25$ do $5,39 \pm 0,05$ mg/100g odnosno procentualno je zastupljen sa 5,48 – 8,57%. Posebno je interesantan sadržaj δ -tokoferola, izomera koji najviše doprinosi oksidativnoj stabilnosti, pri čemu su se po visokom sadržaju izdvojili uzorci ulja poreklom iz komercijalnog semena uljane tikve sa ljuskom K1 ($10,44 \pm 0,04$ mg/100g) i golosemenih uljanih tikvi austrijskih hibrida, 'Gleisdorfer Diamant' ($10,54 \pm 0,20$ mg/100g) i 'Gleisdorfer Express' ($9,71 \pm 0,06$ mg/100g).

Na slici 25 grafički je prikazan sadržaj ukupnih tokoferola u ispitanim uzorcima tikvinog ulja.



Slika 25. Sadržaj ukupnih tokoferola u ispitivanim uzorcima hladno presovanog ulja semena tikve

Kao što se vidi sa slike 25 ukupan sadržaj tokoferola u ispitivanim uljima se kreće od $38,03 \pm 0,30$ do $64,11 \pm 0,07$ mg/100g. Najviši sadržaj ukupnih tokoferola je određen u uzorku ulja koje je dobijeno iz komercijalnog semena uljane tikve golice, 'K2', ($64,11 \pm 0,07$ mg/100g), dok je najniži sadržaj detektovan u ulju poreklom iz semena uljane tikve sa ljuskom, 'Daki 802', ($38,03 \pm 0,30$ mg/100g). Statistički značajne razlike u ukupnom sadržaju između uzoraka poreklom iz golosemenih i sorti sa ljuskom, nisu nađene.



Većina literaturnih podataka vezanih za ukupan sadržaj tokoferola u tikvinom ulju odnose se na tikvino ulje dobijeno postupkom za devičanska ulja, što podrazumeva fazu termičke obrade semena neposredno pre presovanja na temperaturi od 100 – 130 °C u trajanju od 60 minuta. U toku faze pečenja, prema saznanjima Murkovića i sar. (2004) u prvih 40 minuta sadržaj tokoferola opada, da bi nakon toga porastao i iznad početnih vrednosti, naročito kada je u pitanju α -tokoferol. Murković i sar. (2004) navode vrednosti za sadržaj α -tokoferola od 16,7 – 78,7 $\mu\text{g/g}$ ulja, dok se sadržaj dominantnog γ -tokoferola kretao od 52,3 – 644 $\mu\text{g/g}$ ulja. U uzorcima devičanskog tikvinog ulja, koje su ispitali Fruhwirth i sar. (2003) sadržaj α -tokoferola se kretao u širokom rasponu, 18 – 201 mg/kg ulja, dok je sadržaj γ -tokoferola bio prilično ujednačen i kretao se od 603 – 860 mg/kg ulja. Nakić i sar. (2006) su došli do podataka da je sadržaj α -tokoferola u ispitivanom tikvinom ulju bio 50 puta manji u odnosu na sadržaj γ -tokoferola, što nije bilo u saglasnosti sa do tada poznatim podacima gde se navodi 5-10 puta manji sadržaj α -tokoferola u odnosu na γ -tokoferol.

Ukoliko se uporede rezultati dobijeni u ovim istraživanjima sa sadržajem tokoferola u uljima poreklom iz drugih sirovina, kao na primer sa uljem iz jezgra oraha, gde se sadržaj ukupnih tokoferola kod pet različitih sorti kretao od 28,4 do 37,6 mg/100g ulja (Rabrenović i sar., 2011) ili sa uljem iz jezgra pistača, badema, lešnika, oraha i kikirikija gde se sadržaj redom kretao, 530, 250, 455, 249 i 48 mg/kg ulja, kako navode Arranz i sar. (2008), može se reći da ulje poreklom iz semena uljane tikve odlikuje visok sadržaj ukupnih tokoferola.

4.4.3. Sastav i sadržaj sterola tikvinog ulja

Steroli u biljnim uljima mogu biti prisutni kao slobodna jedinjenja ili esterifikovani masnim kiselinama. U zavisnosti od položaja dvostruke veze u prstenu, dele se na $\Delta 5$ - ili $\Delta 7$ -sterole. Većina biljnih vrsta sadrži dominantne $\Delta 5$ -sterole, dok su $\Delta 7$ - steroli karakteristični za samo nekoliko biljnih familija, među kojima je i Cucurbitaceae (Breinhölder i sar., 2002).

Dominantno prisustvo $\Delta 7$ - sterola u tikvinom ulju, bez obzira da li se radi o golosemenim sortama ili sortama sa ljuskom, je velika prednost i može



da se iskoristi za detekciju falsifikovanja tikvinog ulja nekim drugim biljnim uljem. Nažalost, analitika detekcije i određivanja $\Delta 7$ -sterola je veoma složena, s obzirom na to da ne postoje komercijalni standardi $\Delta 7$ -sterola i potrebna je kolona velike polarnosti da bi se dobilo dobro razdvajanje sterola iz ove grupe. U okviru ovih istraživanja, korišćenjem kapilarne kolone HP-5MS gasnog hromatografa razdvojeno je pet $\Delta 7$ sterola, a identifikacija je obavljena delom preko retencionih vremena iz Adams baze gasnog hromatografa, delom na osnovu masenih spektara i literaturnih podataka (Akihisha i sar., 1992; Kamal-Eldin i sar., 1992; Mandl i Lindner, 1999; Wenzel i sar., 2002; Moreau i sar., 2002; Breinhölder i sar., 2002; Philips i sar., 2005; Nakić i sar., 2006).

Rezultati sastava i sadržaja sterola dati su u tabeli 28.

Profil sterola odnosno hromatogrami svih uzorka su pokazali identičan raspored sterola kao što je prikazano na slici 27, a dominantan po sadržaju je $\Delta 7,22$ -stigmastadienol ili spinasterol sa 41,80 – 53,63% od ukupnog sadržaja sterola. Sledeći po sadržaju je $\Delta 7,22,25$ - stigmastatrienol, čiji se udeo u ukupnom sadržaju sterola kreće od 18,78 do 35,09%. Zatim sledi $\Delta 7$ -stigmasterol, sa 10,37 – 20,25%, potom $\Delta 7,25$ -stigmastadienol, čiji je udeo u ukupnom sadržaju 5,45 - 8,65%. Najmanju površinu pika, a samim tim i najnižu procentualnu zastupljenost, kod svih uzoraka, ima $\Delta 7$ -avenasterol sa 1,09 – 10,00%.

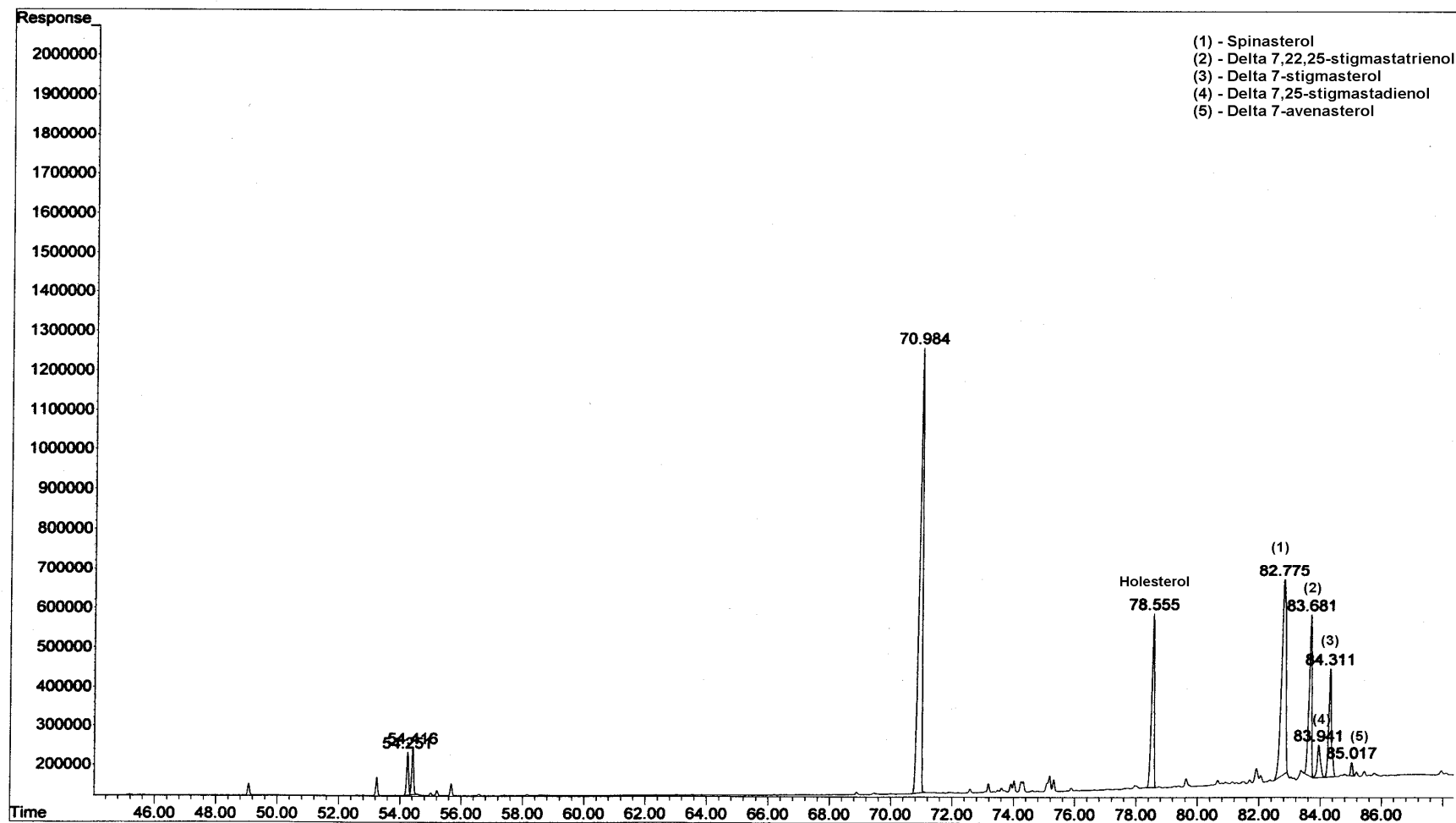


Tabela 28. Sastav i sadržaj pojedinačnih sterola hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	Spinasterol (%) [*]	Δ 7,22,25-stigmastatrienol (%)	Δ 7,25-stigmastadienol (%)	Δ 7-stigmasterol (%)	Δ 7-avenasterol (%)
Ulje semena uljane tikve golice					
OLINKA	42,15±0,35 ^{a**}	30,89±2,14 ^a	6,40±0,24 ^a	17,91±0,08 ^a	2,65±0,06 ^a
SB	49,73±1,42 ^b	28,34±0,09 ^b	8,05±0,60 ^b	10,47±0,10 ^b	3,42±0,20 ^b
F1 OLINKAxG	43,57±2,48 ^c	30,43±0,09 ^c	6,01±0,13 ^{ca}	16,18±0,51 ^c	3,80±0,62 ^b
F1 OLINKA x 371B	45,81±2,55 ^d	31,57±1,07 ^{cb}	7,91±0,14 ^{db}	12,64±0,13 ^d	2,07±0,46 ^{ca}
GLEISDORFER EXPRESS	50,45±1,00 ^{eb}	33,94±1,15 ^d	6,31±0,55 ^e	12,96±0,41 ^e	2,65±0,64 ^{cb}
GLEISDORFER DIAMANT	42,33±2,05 ^{fa}	26,93±1,78 ^e	7,25±0,25 ^f	18,87±0,41 ^f	4,61±0,17 ^{db}
K2	48,60±3,46 ^{gb}	24,62±0,15 ^f	7,48±0,11 ^{fd}	16,36±0,09 ^g	3,32±0,09 ^{ec}
Sred. vred. ± SD	44,19±1,90	29,53±0,92	7,06±0,29	15,05±0,25	3,22±0,32
Opseg variranja	41,80-51,45	24,47-35,09	5,88-8,65	10,37-19,28	1,61-4,78
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom					
OLIVIJA	50,31±3,32 ^{geb}	24,81±0,49 ^f	5,94±0,17 ^{ga}	17,42±0,20 ^h	1,50±0,41 ^{eb}
DAKI 802	48,45±3,09 ^{hgb}	27,05±0,50 ^{gb}	5,61±0,16 ^{gac}	16,60±0,19 ^{hf}	2,29±0,18 ^{fc}
K1	43,28±2,69 ^{ica}	19,43±0,65 ^h	7,79±0,17 ^{hbd}	20,08±0,17 ⁱ	9,41±0,59 ^g
Sred. vred. ± SD	47,35±3,03	23,76±0,55	6,45±0,17	18,03±0,19	4,4±0,39
Opseg variranja	41,11-53,63	18,78-27,55	5,45-7,96	16,41-20,25	1,09-10,00

* % od ukupnog sadržaja sterola

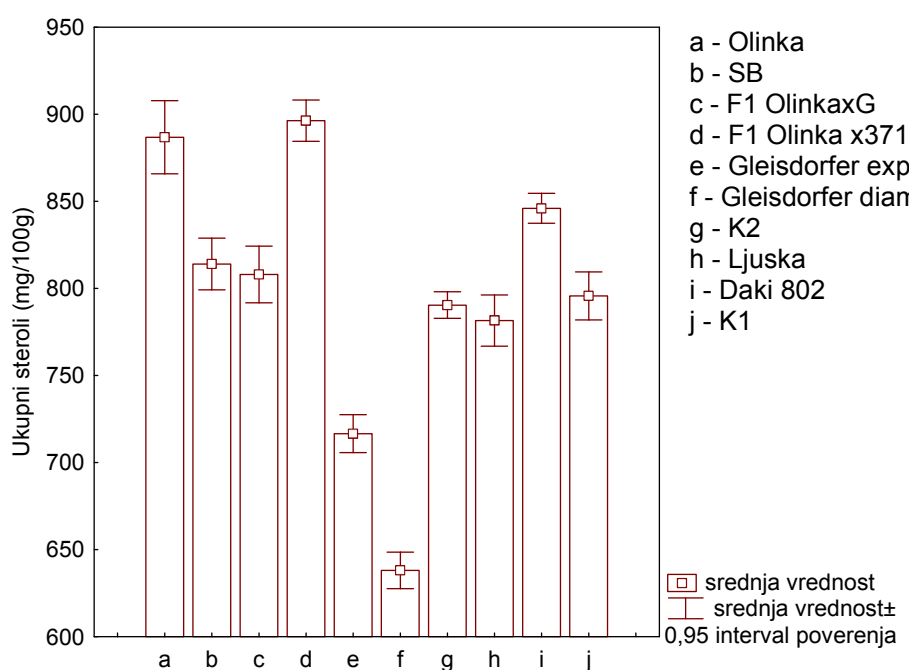
**različita mala slova po kolonama ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u sadržaju pojedinih sterola između uzoraka ulja (p<0,05)



Slika 27. Hromatogram sterola hladno presovanog ulja poreklom iz semena uljane tikve golice K2



Kod ispitivanih uzoraka hladno presovanog tikivnog ulja ukupan sadržaj sterola (slika 26) je znatno viši u poređenju sa vrednostima koje se u literaturi navode za devičanska tikvina ulja, i kreće se od 639,21 do 897,79 mg/100g ulja. Najviši sadržaj je određen kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica, 'Olinka' ($893,38 \pm 16,1$ mg/100g) i 'F1 Olinka x 371B' ($897,79 \pm 6,8$ mg/100g), a najniži kod uzorka ulja poreklom iz semena austrijskog F1 hibrida tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant' ($639,21 \pm 5,7$ mg/100g). Sadržaj sterola kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi sa ljuskom je bio prilično ujednačen i kretao se od $776,60 \pm 11,5$ do $843,55 \pm 9,4$ mg/100g).



Slika 26. Sadržaj ukupnih sterola u ispitivanim uzorcima hladno presovanog ulja semena tikve

U literaturi ne postoje podaci o sadržaju sterola u hladno presovanom tikvinom ulju, kao ni njihov sastav, tako da postojeći rezultati se mogu uporediti samo sa rezultatima za devičanska tikvina ulja ili eventualno druga hladno presovana ulja. Prema Murkoviću i sar. (2004) prosečan sadržaj sterola u devičanskim tikvinim uljima se kretao od 3,5 do 4,0 mg/g ulja, odnosno 2931-3852 mg/kg ulja kako navode Nakić i sar. (2006).



Sastav sterola je isti kao kod hladno presovanih ulja, ali je udeo pojedinih sterola u ukupnom sadržaju različit. Nakić i sar. (2006) navode da su po sadržaju odnosno procentualnom udelu u ukupnom sadržaju sterola, spinasterol, $\Delta 7,22,25$ -stigmastatrienol i $\Delta 7,25$ -stigmastadienol slični i taj udeo se redom kretao 19,88 – 26, 81%; 24,03 – 26,24%; 21,36 – 22,68%. Najmanji udeo u ukupnom sadržaju sterola u uzorcima koje su ispitali Nakić i sar. (2006) imao je $\Delta 7$ -stigmasterol, 1,46 – 1,99%, za razliku od ispitanih uzoraka u okviru ove teze gde je $\Delta 7$ -avenasterol bio procentualno najmanje zastupljen. Szterk i sar. (2010) navode ukupan sadržaj sterola od 349 mg/100g u devičanskom tikvinom ulju, sa dominantnim spinasterolom (53,85 %), stigmasta-7,25-dienol (21,23 %) i $\Delta 7$ -avenasterolom (20,17 %), dok je $\Delta 7,22,25$ -stigmastatrienol bio zastupljen sa svega 4,78 %.

Po ukupnom sadržaju sterola, hladno presovano tikvino ulje je mnogo sličnije hladno presovanom ulju repice, gde se ukupan sadržaj sterola kretao od 547,9 – 845,0 mg/100g ulja (Mäeorga i sar., 2007) ili susamovom ulju, 865 mg/100g, i ulju kukuruzne klice, 968 mg/100g (Abidi, 2001). Ovako visok sadržaj sterola u ispitivanim uzorcima može da se dovede u vezu sa sortom, klimatskim uslovima, ali pre svega sa postupkom izdvajanja ulja iz semena i metodom koja je primenjena za izdvajanje sterola iz ulja (Nyam i sar., 2009).

4.4.4. Sadržaj skvalena i ukupnih fosfolipida tikvinog ulja

U tabeli 29 dat je sadržaj skvalena i ukupnih fosfolipida u ispitivanim uzorcima ulja.

Sadržaj skvalena u ispitivanim uzorcima je prilično ujednačen i kreće se od $548,80 \pm 14,6$ do $788,30 \pm 15,1$ mg/100g ulja. Nešto viši sadržaj skvalena u odnosu na ostale uzorke imaju uzorci ulja poreklom iz austrijskih golosemenih F1 hibrida, 'Gleisdorfer Express' i 'Gleisdorfer Diamant' ($747,00 \pm 16,3$ i $788,30 \pm 15,1$ mg/100g ulja), što ukazuje da je poreklo semena uticalo na sadržaj ove negliceridne komponente.

**Tabela 29.** Sadržaj skvalena i ukupnih fosfolipida hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	Skvalen (mg/100g)	Ukupni fosfolipidi (mg/kg)
Ulje semena uljane tikve golice		
OLINKA	655,40±27,0 ^a	37,40±2,83 ^a
SB	548,80±14,6 ^b	7,62±0,83 ^a
F1 OLINKAxG	633,90±12,2 ^{ca}	47,50±6,29 ^a
F1 OLINKA x 371B	583,20±23,6 ^d	246,5±16,82 ^b
GLEISDORFER EXPRESS	747,00±16,3 ^e	60,00±5,87 ^{ca}
GLEISDORFER DIAMANT	788,30±15,1 ^f	1300,00±88,1 ^d
K2	639,80±11,9 ^{gc}	123,50±6,53 ^{ea}
Srednja vred. ± SD	656,63±17,24	260,26±18,18
Opseg variranja	534,20-803,40	6,79-1388,10
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom		
OLIVIJA	614,90±9,0 ^{gc}	42,50±4,59 ^{ea}
DAKI 802	686,70±7,4 ^h	51,00±17,64 ^{fb}
K1	619,20±8,0 ⁱ	233,75±5,81 ^g
Srednja vred. ± SD	640,27±8,13	109,08±9,35
Opseg variranja	605,90-694,10	37,91-239,56

*različita mala slova u koloni ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u sadržaju skvalena i ukupnih fosfolipida u ulju između slobodnooplodnih sorti/hibrida ($p < 0,05$)

Dobijene vrednosti bilo je teško uporediti, jer su u literaturi izuzetno retki podaci koji se odnose na sadržaj skvalena u tikvinom ulju. Nakić i saradnici (2006) navode sadržaj skvalena od 2259 do 3513 mg/kg u uzorcima tikvinog ulja. U poređenju sa tim rezultatima, u uzorcima ispitivanim u ovom istraživanju sadržaj skvalena je bio 2-3 puta veći, što ukazuje da se postupkom hladnog presovanja izdvaja daleko više skvalena odnosno na osnovu ovoga se može zaključiti da se pri nižim temperaturama u toku procesa dobijanja ulja izdvaja više skvalena. U prilog ovome govori i činjenica da su Nakić i saradnici (2006) kod uzoraka dobijenih ekstrakcijom na Soxhlet-ovoj aparaturi, gde temperatura ne prelazi 70 °C, registrovali viši sadržaj skvalena (2962-3513 mg/kg) nego u uzorcima dobijenim postupkom za devičanska ulja (2259 – 2630 mg/kg), gde se u postupku pripreme semena za izdvajanje ulja primenjuju temperature od 100 do 130 °C. Osim uticaja temperature, drugi razlog može biti uticaj rastvarača, budući da ekstrahovano ulje ima veći sadržaj skvalena, međutim literaturnih podataka o tome nema.



Iako su Nakić i saradnici (2006) došli do zaključka da ulje poreklom iz semena sa ljuskom ima viši sadržaj skvalena u odnosu na ulje iz golosemenih sorti, ovim istraživanjem to nije potvrđeno.

S obzirom na to da je skvalen indikovao kao jedinjenje koje ima pozitivne efekte u lečenju pojedinih tipova kancera, kao što navode Chinethalapally i saradnici (1998), ovako visok sadržaj u hladno presovanom tikvinom ulju povećava njegovu nutritivnu i biološku vrednost.

Iz tabele 29 se vidi da su fosfolipidi prisutni u ispitvanim uljima i upravo po tome se jestiva nerafinisana ulja razlikuju od rafinisanih. Naime, fosfolipidi se kod rafinisanih ulja u potpunosti uklanjaju tokom rafinacije. Njihov sadržaj veoma zavisi od vrste ulja, a posebno od hidrotermičke obrade pre presovanja, što favorizuje prelazak fosfatida iz semena u ulje. Upravo na osnovu sadržaja fosfolipida u ulju prilično pouzdano se može utvrditi da li je vršena termička obrada materijala pre presovanja ili ne. Veći sadržaj fosfolipida, zbog cenjenih nutritivnih svojstava, povećava biološku vrednost ulja (Vujasinović i sar., 2010b).

Sadržaj ukupnih fosfolipida kod uzoraka ispitivanih u ovom radu veoma se razlikuje i kreće se od $7,62 \pm 0,83$ do $1300 \pm 88,1$ mg/kg. Ovako niske vrednosti su u skladu sa tvrdnjom da fosfolipida kod hladno presovanih ulja skoro i da nema. Nešto više vrednosti koje su dobijene kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljane tikve golice 'F1 Olinka x 371B' ($246,5 \pm 16,8$ mg/kg) i 'Gleisdorfer Diamant' ($1300 \pm 88,1$ mg/kg) i semena uljane tikve sa ljuskom, 'K2' ($233,75 \pm 5,81$ mg/kg) mogu jedino da se dovedu u vezu sa sortnim karakteristikama semena jer je postupak dobijanja ulja bio isti za sve uzorke.

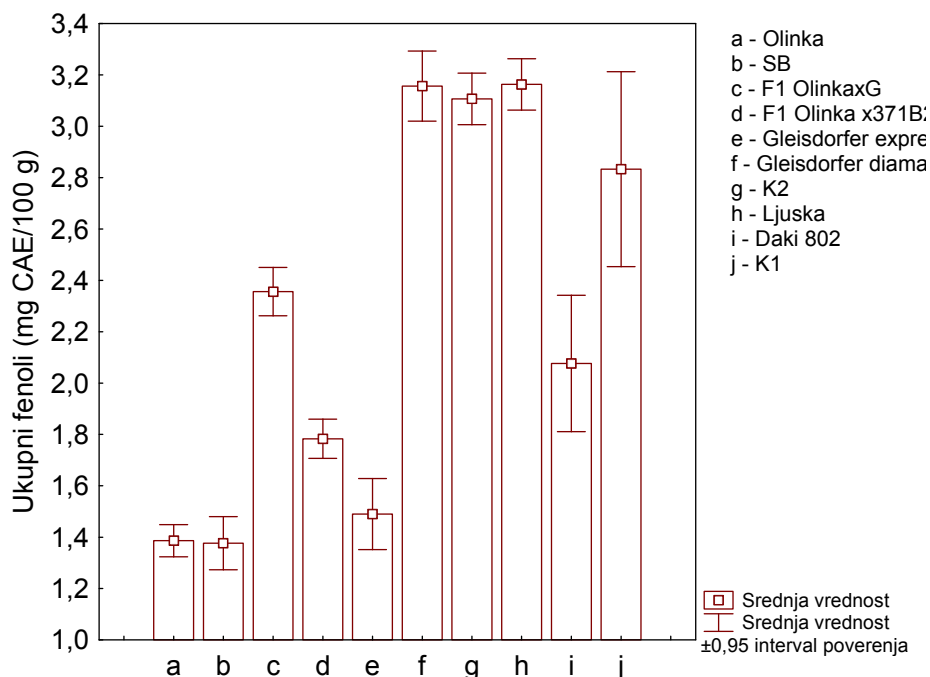
4.4.5. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja

Fenolne komponente u hladno presovanim uljima imaju uticaja na stabilnost ulja, njegove senzorne i nutritivne karakteristike i deluju preventivno kada je u pitanju oksidacija ulja, jer imaju ulogu skevindžera - „hvatača“ slobodnih radikala koji su odgovorni za pokretanje oksidacionih procesa.

Na slici 28 dat je sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja izražen kao miligram ekvivalent kafeinske kiseline (CAE) u ispitvanim uzorcima hladno presovanog tikvinog ulja. Ukupan sadržaj fenolnih jedinjenja se kreće od



1,39 mgCAE /100g ulja do 3,16 mgCAE /100g ulja. Najviši sadržaj je određen kod ulja poreklom iz semena uljane tikve golice 'Gleisdorfer Diamant', a najniži kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica, 'Olinka' i 'SB'.



Slika 28. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja (mg CAE/100g) u uzorcima hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja kod dva uzorka ulja poreklom iz uljanih tikvi golica, 'Gleisdorfer Diamante' i 'K2', i jednog uzorka poreklom iz uljane tikve sa ljuskom, 'Olivija', je gotovo identičan i kreće se redom, 3,16; 3,10 i 3,14 mgCAE/100g ulja. Posebno su značajni rezultati koji se odnose na uzorke ulja poreklom iz semena sa ljuskom, jer ih u literaturi nema, ali s obzirom da se značajno ne razlikuju od ostalih ne može se reći da je ta karakteristika semena uticala na sadržaj fenolnih jedinjenja.

Iako se većina literaturnih podataka odnosi na sadržaj fenolnih jedinjenja u devičanskom tikvinom ulju, postoje podaci i za hladno presovana ulja. Siger i sar. (2008) navode vrednost od 2,46 mg/100g izraženo preko CAE, što je u skladu sa vrednostima koje su dobijene za ispitivane uzorke u ovom radu. Haiyan i sar. (2007) navode vrednost za ukupna fenolna jedinjenja u tikvinom ulju od 15,9 µg/g izražene preko CAE. Iako nije precizirano u radu, može se pretpostaviti da se radi o hladno presovanom tikvinom ulju, jer



vrednost koju navode Parry i sar. (2006) za devičansko tikvino ulje je bila viša, 0,98 mgGAE/g, ali je kao standard uzeta galna kiselina.

Razlike koje postoje u sadržaju fenolnih jedinjenja u devičanskom i hladno presovanom tikvinom ulju, mogu poticati upravo usled razlika u postupku dobijanja ulja. U slučaju devičanskog tikvinog ulja imamo fazu pripreme semena, tj. pečenje, u toku koje se dodaje voda, tako da dolazi i do ekstrakcije hidrofилnih fenolnih komponenti čije prisustvo verovatno izostaje u hladno presovanom tikvinom ulju (Fruhworth i sar., 2003). Vujasinović i sar. (2010) navode da je najniži sadržaj fenolnih jedinjenja u ulju semena tikve golice bio kod uzoraka poreklom iz semena termički tretiranog na temperaturi od 90 °C, dok je najviši sadržaj istih jedinjenja bio kod uzorka tretiranih na temperaturi od 130 °C. Ukupno povećanje sadržaja fenolnih jedinjenja, u odnosu na povećanje temperature pečenja, iznosilo je 48,9%. Anđelković i sar. (2010) ispitivajući pet uzoraka devičanskih tikvinih ulja uzetih od proizvođača u Sloveniji (GO1, BBO2, GO3, BO4, BOU) i jedan uzorak iz prodavnice u Belgiji (HV) navode veoma različite rezultate. Sadržaj fenolnih jedinjenja se kretao u širokom rasponu od 24,71 do 50,93 mg GAE/kg ulja. Kada uzorci potiču od različitih proizvođača, može se govoriti o uticaju postupka proizvodnje na ukupan sadržaj, međutim ukoliko su uzorci dobijeni istim postupkom, a postoji značajna razlika u sadržaju fenolnih jedinjenja, jasno je da se radi o uticaju i nekih drugih faktora. Pre svega, Anđelković i sar. (2010) navode da klimatski uslovi pod kojima su tikve, kao polazna sirovina, uzgajane, kao i uslovi i dužina skladištenja semena mogu uticati na konačan sadržaj fenolnih jedinjenja u ulju.

Važno je, takođe napomenuti da rezultate dobijene Folin-Ciocalteu metodom nije lako porediti, jer metoda nije standardizovana, pa pored samog postupka određivanja koji može da utiče na variranje rezultata, postoji čitav niz supstanci koje učestvuju u reakciji i mogu uticati na tok metode i samo određivanje fenolnih jedinjenja (Prior i sar., 2005).



4.5. Oksidativna stabilnost tikvinog ulja

Pri određivanju kvaliteta hladno presovanih ulja veoma važan podatak je i održivost odnosno oksidativna stabilnost ulja u određenom vremenskom intervalu. Naime, tokom oksidacije lipida dolazi do promene hemijskog sastava i opadanja senzorskog i nutritivnog kvaliteta ulja, zbog reakcije nastalih peroksida sa ostalim komponentama ulja.

Iz tog razloga, na samom početku ispitivanja određen je Pbr uzoraka, da bi se utvrdio sadržaj peroksida. Zatim su određene specifične apsorbancije pri talasnoj dužini od 232 nm, kao merilo prisustva primarnih produkata oksidacije, i pri 270 nm, što ukazuje na sadržaj sekundarnih produkata oksidacije. Iz odnosa ovih specifičnih apsorbancija dobijena je R-vrednost na osnovu koje se procenjuje kvalitet nerafinisanih ulja. Ukoliko je R-vrednost niža ulje je lošijeg kvaliteta i obrnuto.

Ispitivanje oksidativne stabilnosti uzoraka urađeno je Rancimat testom na bazi indukcionog perioda (IP) i Schaal-oven testom, čuvanjem ulja 96 h pri temperaturi od 63 ± 2 °C, pri čemu je određen Pbr uzoraka nakon tog vremena.

U tabeli 30 prikazani su rezultati specifične apsorbancije $A^{1\%}_{232\text{nm}}$ i $A^{1\%}_{270\text{nm}}$, R-vrednost, Pbr uzoraka na početku ispitivanja, Pbr uzoraka nakon Schaal-oven testa i rezultati Rancimat testa izraženi preko IP u satima.

Vrednosti za Pbr uzoraka su se kretale od 1,77 do 3,75 mmol/kg što su relativno niske vrednosti Pbr, budući da je Pravilnikom (2006) dozvoljena maksimalna vrednost 7,5 mmol/kg. Ovo ujedno potvrđuje i činjenicu da se tokom presovanja nisu odigrale značajne oksidativne promene.

Male vrednosti apsorbancije na 270 nm i visoke R-vrednosti (8,23 – 13,46) govore o maloj količini sekundarnih produkata oksidacije, što ukazuje da je seme uglavnom bilo dobrog kvaliteta i da je izdvojeno ulje, takođe, kvalitetno. Nešto više vrednosti apsorbancije na 270 nm i nižu R-vrednost imali su uzorci ulja poreklom iz semena uljane tikve golice 'Gleisdorfer Diamant' i uljane tikve sa ljuskom 'K1'. Takođe, uzorak ulja poreklom iz semena uljane tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant' imao je nešto viši Pbr i najnižu R-vrednost što ukazuje da je seme verovatno bilo starije. Međutim, na osnovu testova kojima je praćena održivost ulja, ovo ulje se pokazalo kao oksidativno najstabilnije, odnosno, imalo je skoro najbolju održivost (Pbr =



10,71 mmol/kg i IP = 4,5 h). Razloge za to treba tražiti u sastavu masnih kiselina i prisustvu raznih bioaktivnih sastojaka, naime ovaj uzorak ulja je imao najniži sadržaj visokonezasićene linolne masne kiseline (30,76% - tabela 25), najviši sadržaj δ -tokoferola (10,54 mg/100g - tabela 26) i fosfolipida (1300 mg/kg – tabela 29).

Ispitujući oksidativnu stabilnost uzoraka ulja pri nižim temperaturama u uslovima Schaal-oven testa, došlo se do zaključka da je peroksidni broj pre testa bio u jakoj, linearnoj zavisnosti sa Pbr nakon Schaal-oven testa ($r=0,72$). Indeks povećanja Pbr nakon Schaal-oven testa se kod ulja poreklom iz uljanih tikvi golica kretao u rasponu od 354 do 753 %, dok je kod ulja poreklom iz semena sa ljuskom bio u rasponu od 303 do 600 %. Indeks povećanja naročito je bio visok kod uzoraka ulja poreklom iz uljanih tikvi golica, 'Olinka' i 'SB', kao i kod ulja poreklom iz uljane tikve sa ljuskom, 'Olivija'. Između oksidativne stabilnosti uzoraka pri nižim (Oven test) i višim (Rancimat test) temperaturama postojala je slaba, negativna zavisnost ($r=-0,37$). U novijoj literaturi se retko nalaze rezultati koji se odnose na praćenje održivosti primenom Schaal-oven testa kod tikvinog ulja, iako postoji veliko opravdanje za to, budući da se ovo ulje konzumira kao salatno ulje ili komponenta određenih jela koja nisu toplotno obrađena.

**Tabela 30.** Pokazatelji oksidativnog stanja i oksidativne stabilnosti uzoraka hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Oznaka uzorka	$A_{232nm}^{1\%}$	$A_{270nm}^{1\%}$	R-vrednost	Schaal-oven test			IP (h) (pri 120 °C)
				Pbr ₁ ^a (mmol/kg)	Pbr ₂ ^b (mmol/kg)	ΔPbr ^c (%)	
Ulje semena uljane tikve golice							
OLINKA	2,09±0,13	0,17±0,07	12,28	1,91±0,01	15,50±0,04	712	4,0
SB	2,73±0,09	0,21±0,03	13,01	1,77±0,01	15,10±0,04	753	4,1
F1 OLINKAxG	3,63±0,17	0,27±0,03	13,46	2,21±0,03	12,40±0,01	461	4,6
F1 OLINKA x 371B	3,24±0,09	0,31±0,06	10,46	2,97±0,02	14,30±0,16	381	3,8
GLEISDORFER EXPRESS	2,16±0,14	0,18±0,01	12,00	3,50±0,01	15,90±0,04	354	3,5
GLEISDORFER DIAMANT	3,29±0,24	0,40±0,08	8,23	1,80±0,02	10,70±0,02	494	4,5
K2	2,67±0,11	0,24±0,01	11,12	3,75±0,04	19,00±0,07	407	4,2
Sred. vred.± SD	2,83±0,14	0,25±0,04	11,51	2,56±0,02	14,83±0,05	459	4,1
Opseg variranja	1,96-3,80	0,21-0,29	-	1,76-3,79	10,68-19,93	-	-
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom							
OLIVIJA	3,49±0,31	0,33±0,07	10,57	2,27±0,01	15,90±0,10	600	4,4
DAKI 802	2,95±0,16	0,19±0,07	12,08	3,43±0,04	17,90±0,09	303	3,6
K1	4,00±0,11	0,43±0,11	9,32	3,25±0,03	19,00±0,04	485	3,3
Sred. vred. ± SD	3,48±0,19	0,32±0,08	10,66	2,98±0,03	17,6±0,08	463	3,77
Opseg variranja	2,79-4,11	0,12-0,54	-	2,26-3,47	16,00-19,04	-	-

^a - Pbr ulja pre temperiranja^b - Pbr ulja nakon temperiranja^c - indeks povećanja Pbr ulja



Romanić i sar. (2008) su ispitivali i poredili održivost hladno presovanog i devičanskog tikvinog ulja preko Schaal-oven testa. Hladno presovano ulje je pokazalo bolju održivost pri nižim temperaturama u uslovima Schaal-oven testa (63 ± 2 °C) nego devičansko tikvino ulje. Tokom istog eksperimenta praćena je održivost i Rancimat testom pri čemu su mnogo duži IP imali uzorci devičanskog tikvinog ulja.

IP uzoraka ulja koji su ispitivani u ovom radu kreće se od 3,3 do 4,6 h pri temperaturi od 120 °C. Najbolju održivost, 4,6 h, je pokazalo ulje iz semena uljane tikve golicе, 'F1 Olinka x G'. To je inače bio uzorak ulja sa najvišim sadržajem $\beta + \gamma$ -tokoferola, a između IP i $\beta + \gamma$ -tokoferola je postojala jaka, linearna zavisnost ($r=0,64$). Interesanto je da je ovaj uzorak imao skoro isti sadržaj linolne (40,8%) i oleinske masne kiseline (40,7%) tj. odnos PUFA/MUFA je bio jednak 1,00, a kako tvrde Murković i Pfannhauser (2000) odnos linolne prema oleinskoj masnoj kiselini je od izuzetnog značaja za oksidativnu stabilnost. Veoma je dobro poznata oksidativna kinetika linolne i oleinske masne kiseline. Brzina (stepen) oksidacije linolne masne kiseline je 10-40 puta veća nego oleinske kiseline (Choe i Min, 2006). Ovim eksperimentima je dokazano da je visokonezasićena linolna masna kiselina u snažnoj, negativnoj korelaciji sa indukcionim periodom ($r=-0,70$) i kod hladno presovanih ulja semena uljane tikve.

Iako je α -tokoferol poznat kao snažan antioksidans u procesima *in vivo*, u ulju ne ispoljava značajnu antioksidativnu sposobnost, već naprotiv, u većim koncentracijama se ponaša i kao prooksidans (Murković i Pfannhauser, 2000). Kod ispitivanih uzoraka postojala je slaba, pozitivna korelacija između IP i sadržaja α -tokoferola, $r=0,40$, dok Martinez i Maestri (2008) navode da ni Pbr ni tokoferoli nisu u korelaciji sa oksidativnom stabilnošću kod uzoraka orahovog ulja koje su ispitivali, što ukazuje da su neke druge komponente nosioci oksidativne stabilnosti. Međutim, ovim istraživanjem to nije potvrđeno, jer kao što se vidi iz tabele 31, postoji slaba linearna zavisnost između IP i pojedinih komponenti ulja, kao što su: β -karoten, ukupni fosfolipidi, fenolna jedinjenja i vrednosti IC_{50} . Verovatno postoji određeni sinergistički efekat ovih komponenti koji utiče, kako pozitivno tako i negativno, na oksidativnu stabilnost ulja, međutim taj mehanizam međusobnih interakcija je nemoguće u



potpunosti razjasniti s obzirom da je ulje izuzetno kompleksna smeša različitih jedinjenja.

Tabela 31. Korelaciona zavisnost IP i pojedinih komponenti ispitivanih uzoraka hladno presovanog ulja semena uljane tikve

Komponenta	IP
Linolna kiselina (C18:2)	- 0,70
PUFA/MUFA	-0,75
Ukupni tokoferoli	0,64
α-tokoferol	0,40
β+γ-tokoferol	0,64
β-karoten	0,55
Fenolna jedinjenja	0,40
Ukupni fosfolipidi	0,29
IC ₅₀	0,17

Upoređenje dobijenih rezultata za IP sa literaturnim navodima je otežano, jer ne samo što se postojeći odnose na devičanska tikvina ulja, već su i uslovi izvođenja Rancimat testa bili drugačiji. Temperatura pri kojoj je izveden Rancimat test u okviru ovih istraživanja je bila 120 °C, dok se u literaturi uglavnom nalaze podaci dobijeni pri nižim temperatuama, $t \leq 100$ °C. Romanić i sar. (2008) su dobili vrednost IP 18,30 h za hladno presovano ulje semena uljane tikve pri 100 °C. Andjelković i sar. (2010) su na temperaturi od 120 °C dobili vrednosti za IP od 3.53 – 5.43 h, ali u pitanju su bila devičanska tikvina ulja. Tsaknis i sar. (1997) navode slične rezultate Rancimat testa za sirovo tikvino ulje, 5.5h, ali pri 80 °C. Prema Parry-ju i sar. (2006) devičansko tikvino ulje je dostiglo IP od 61,7h na temperaturi od 80 °C. Može se zaključiti da su ispitivani uzorci pokazali veoma dobru održivost, jer u poređenju sa devičanskim tikvinim uljima, pri istim uslovima Rancimat testa, imali su skoro isti IP.



4.6. Antiradikalni potencijal tikvinog ulja

4.6.1. Antiradikalni potencijal metanolnog ekstrakta ulja

Antiradikalno delovanje ispitivanih metanolnih ekstrakata ulja praćeno je merenjem njihove sposobnosti da neutrališu stabilni 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikal (DPPH) u vremenu od 30 minuta. Rezultati su pokazali da ispitivani ekstrakti poseduju antiradikalni potencijal i deluju kao skevendžeri odnosno "hvatači" stabilnih slobodnih radikala DPPH.

U tabeli 32 dati su rezultati procentualnog smanjenja DPPH radikala u ispitivanim metanolnim ekstraktima hladno presovanog ulja semena uljane tikve u vremenu od 30 minuta.

Tabela 32. Antiradikalni potencijal metanolnih ekstrakata hladno presovanog tikvinog ulja, izražen kao % smanjenja DPPH radikala

Oznaka uzorka	Smanjenje DPPH radikala (%)
Ulje semena uljane tikve golicе	
OLINKA	38,25±0,75 ^a
SB	38,49±0,51 ^a
F1 OLINKA x G	43,80±0,30 ^b
F1 OLINKA x 371B	37,40±0,72 ^c
GLEISDORFER EXPRESS	39,27±0,18 ^c
GLEISDORFER DIAMANT	57,39±0,20 ^d
K2	50,79±0,21 ^e
Sred. vred. ±SD	43,63±0,41
Opseg variranja	36,68-57,59
Ulje semena uljane tikve sa ljuskom	
OLIVIJA	52,25±0,15 ^e
DAKI 802	39,41±0,59 ^f
K1	53,85±0,15 ^g
Sred. vred. ±SD	48,50±0,30
Opseg variranja	38,82-54,00

*različita mala slova u koloni ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u antiradikalnom potencijalu između slobodnooplodne sorte/hibrida ($p < 0,05$)



Kao što se vidi iz tabele 32 razlike u aktivnosti ekstrakata jasno su uočljive i u direktnoj su korelaciji sa varijacijama u hemijskom sastavu ispitivanih ekstrakata. Samo su ekstrakti ulja iz semena uljanih tikvi golica, 'Gleisdorfer Diamant' i 'K2', i uljanih tikvi sa ljuskom, 'Olivija' i 'K1', dostigli vrednost neutralizacije slobodnih radikala preko 50% u vremenu od 30 minuta. Najslabiju antiradikalnu aktivnost, $37,40 \pm 0,72$ %, je pokazao ekstrakt iz semena uljane tikve golice, 'F1 Olinka x 371B'. Redosled pozitivne aktivnosti bi, na osnovu rezultata iz tabele 32, bio sledeći: 'Gleisdorfer Diamant' > 'K1' > 'Olivija' > 'K2' > 'F1 Olinka x G' > 'Daki 802' > 'Gleisdorfer Express' > 'SB' > 'Olinka' > 'F1 Olinka x 371B', odnosno može se reći da je najjača aktivnost ekstrakta ulja poreklom iz semena uljane tikve golice, 'Gleisdorfer Diamant', za oko 50% veća u odnosu na najslabiju aktivnost koju je pokazao ekstrakt iz ulja semena uljane tikve golice 'F1 Olinka x 371B'.

U cilju sagledavanja uticaja pojedinih bioaktivnih sastojaka ulja u odnosu na antiradikalni potencijal, izračunata je njihova korelaciona zavisnost, tabela 33.

Iako nije postojala izražena linearna zavisnost sa ukupnim tokoferolima ($r=0,34$), DPPH je bio u jakoj i pozitivnoj korelaciji sa δ -tokoferolom ($r=0,64$), upravo onim izomerom koji *in vitro* poseduje najsnažnija antioksidativna svojstva. Mortensen i Skibsted (1997) su u svojim istraživanjima dokazali da je δ -tokoferol pokazao najveću aktivnost u neutralisanju slobodnih radikala, što je u potpunoj saglasnosti sa našim rezultatima. Pored tokoferola, postoje i druge komponente ulja koje, takođe, doprinose antiradikalnoj aktivnosti, ali s obzirom da su ove negliceridne komponente prisutne u veoma malim koncentracijama one su, najverovatnije, delovale sinergistički sa ostalim antiradikalnim komponentama. Dokazano je, naime, da postoji sinergistički efekat fosfatidilholina, fosfatidiletanolamina i fosfatidilserina sa tokoferolima (Miraliakbari i Shahidi, 2008). Kao što se vidi iz tabele 33 postoji pozitivna, linearna zavisnost ukupnih fosfolipida i DPPH radikala ($r=0,60$). Prisustvo β -karotena i hlorofila je od velikog nutritivnog značaja za ulje semena uljane tikve, posebno β -karotena, koji ima važnu ulogu provitamina A, ali ono što je takođe vrlo bitno jeste da on ima ulogu hvatača (skevindžera) "singlet kiseonika" i kao takav je značajan antioksidant. To dokazuje i jaka, pozitivna korelacija sa DPPH radikalima, $r=0,73$. Dobro je poznata dvojaka priroda



hlorofila, koji može imati ulogu antioksidanta, ali i pro-oksidanta u prisustvu svetlosti i toplote (Wanasundara i Shahidi, 1998). Možda upravo zato hlorofil je bio u slaboj i negativnoj korelaciji sa DPPH· ($r=-0,34$). Uočena je takođe i pozitivna, ali veoma slaba korelacija indukcionog perioda i DPPH·, $r=0,30$. Međutim, direktno poređenje oksidativne stabilnosti i antiradikalskog potencijala ulja nije moguće jer se bave različitim aspektima antioksidativnog kapaciteta, ali pozitivna korelacija koja postoji ukazuje da je za pojedine uzorke moguće slično rangiranje antioksidativnog potencijala na osnovu ove dve metode (Arranz i sar., 2008).

Tabela 33. Korelaciona zavisnost smanjenja DPPH radikala i pojedinih komponenti hladno presovanog ulja semena uljane tikve

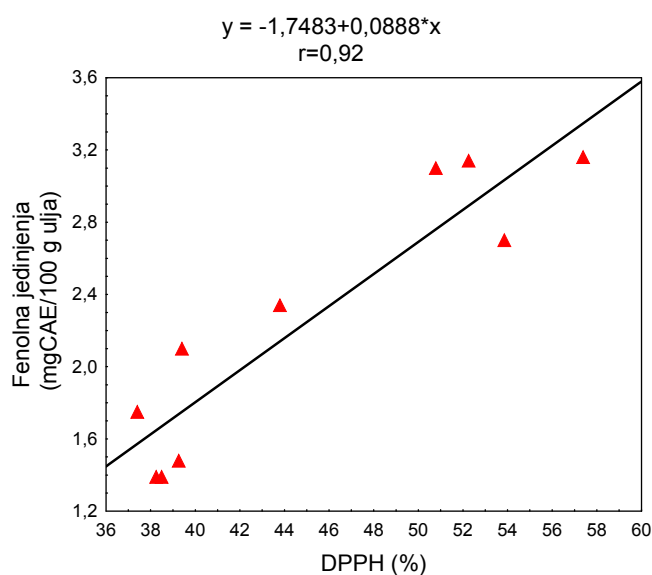
Komponenta	Korelaciona zavisnost
Fenolna jedinjenja	0,92
Ukupni tokoferoli	0,34
δ-tokoferol	0,64
Ukupni fosfolipidi	0,60
β-karoten	0,73
Hlorofili	- 0,34
Steroli	- 0,66
Skvalen	0,30
IP	0,30

Steroli, koji takođe pripadaju negliceridnim komponentama biljnih ulja, su bili u jakoj, ali negativnoj korelaciji sa DPPH·, $r=-0,66$. Kako navode Przybylski i sar. (1998), neke komponente mogu imati antioksidativni efekat u malim koncentracija, međutim pri većim koncentracijama mogu se ponašati kao prooksidanti. Upravo ovaj podatak nam je pomogao pri razjašnjavanju negativne korelacije ovih komponenti sa DPPH radikalima. Naime, u ispitivanim uzorcima sadržaj sterola je bio značajno viši nego što se navodi u literaturi za devičanska tikvina ulja. Takođe, steroli se u biljnim uljima najčešće nalaze u obliku estara masnih kiselina. Tokom procesa autooksidacije dolazi



do hidrolize ovih estara, što dovodi do povećanja sadržaja slobodnih masnih kiselina koje pospešuju proces autooksidacije i utiču da se prisutni antioksidanti brže “troše” (Szterk i sar., 2010). Skvalen je bio u slaboj, pozitivnoj korelaciji sa DPPH \cdot , $r=0,30$.

Rezultati do kojih smo došli u ovom istraživanju potvrdili su činjenicu da je antiradikalni potencijal metanolnih ekstrakata ulja u snažnoj, pozitivnoj linearnoj korelaciji sa sadržajem fenolnih jedinjenja ($r=0,92$) (slika 29).



Slika 29. Zavisnost sadržaja fenolnih jedinjenja (mgCAE/100g ulja) i smanjenja DPPH radikala (%)

Siger i sar. (2008) navode antioksidativnu aktivnost ekstrakata hladno presovanog tikvinog ulja, ispitivanu istom metodom, od 65,3%. Parry i sar. (2006) su dobili znatno slabiju antioksidativnu aktivnost ekstrakata devičanskog tikvinog ulja, svega 35,9%, dok Anđelković i sar. (2010) navode da se aktivnost pet uzoraka ekstrakata devičanskog tikvinog ulja kretala od 18,75% do 65,33%.

4.6.2. Određivanje antiradikalnog potencijala ulja direktnom metodom

Antiradikalni potencijal ispitivanih uzoraka tikvinog ulja određen je i direktnom metodom, a rezultati su izraženi preko IC_{50} i prikazani u tabeli 34. Određivanjem IC_{50} dobija se masa uzorka ulja koja pri definisanim uslovima polaznu količinu dodatog DPPH (100%) reagensa smanji na 50%.



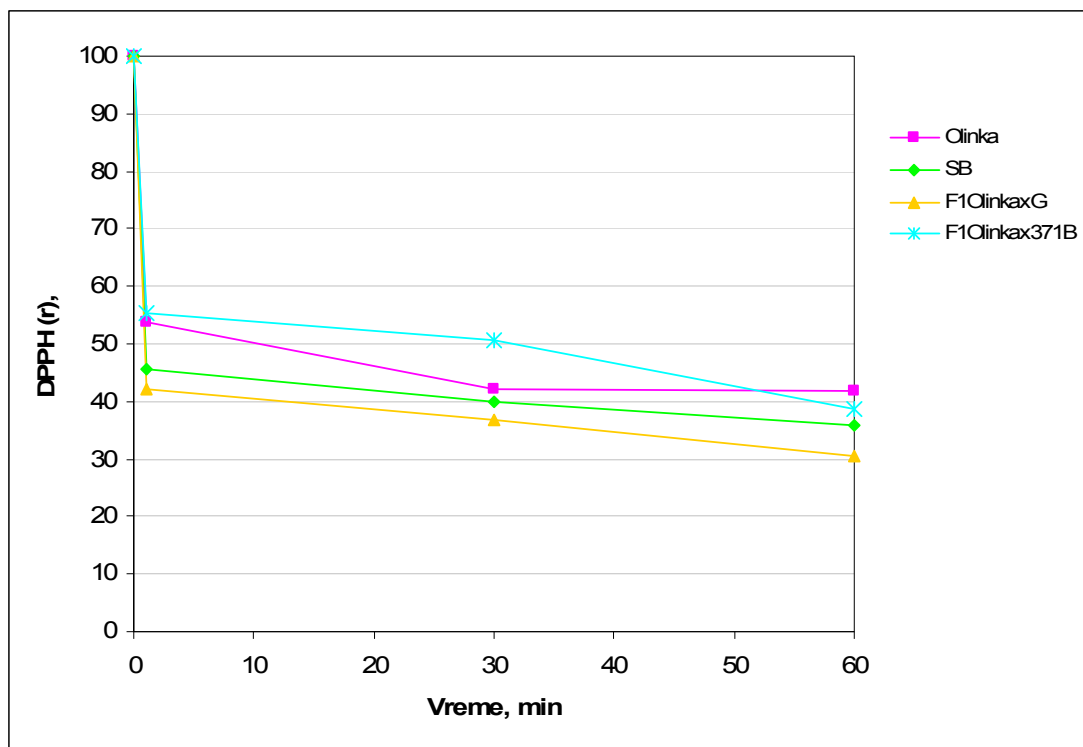
S obzirom da niže vrednosti IC_{50} ukazuju na veći antiradikalni potencijal ulja, može se zaključiti na osnovu rezultata iz tabele 34 da je redosled aktivnosti ispitivanih uzoraka bio sledeći: K2 > F1 OlinkaxG > K1 > Daki 802 > Gleisdorfer Express > SB > Gleisdorfer Diamant > F1 Olinka x 371B > Olinka > Olivija.

Tabela 34. Antiradikalni potencijal ulja izražen preko vrednosti IC_{50}

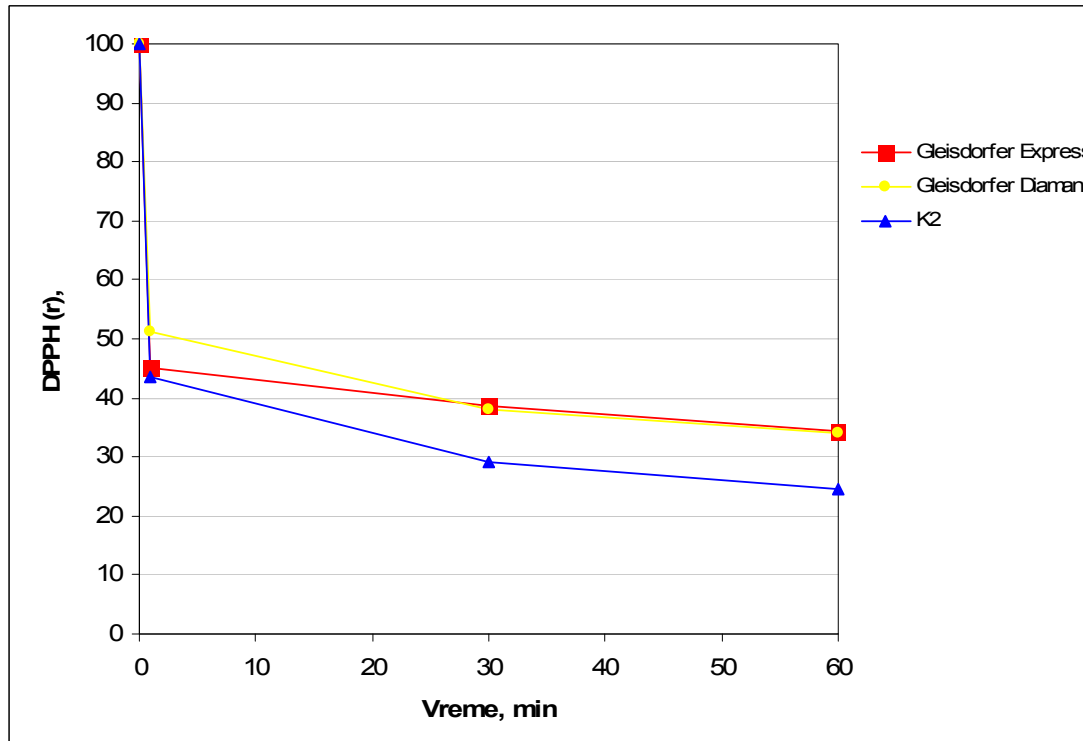
Oznaka uzorka	IC_{50} (mg ulja/mg DPPH·)	ARP $\times 10^{-3}$
OLINKA	318,78±18,31 ^a	3
SB	266,42±9,21 ^b	4
F1 OLINKA x G	238,28±7,30 ^c	4
F1 OLINKA x 371B	308,88±13,42 ^d	3
GLEISDORFER EXPRESS	265,34±6,55 ^e	4
GLEISDORFER DIAMANT	287,66±1,28 ^f	3
K2	238,00±4,22 ^g	4
Sred. vred. ± SD	274,77±8,61	4
Opseg variranja	233,78-337,09	-
OLIVIJA	322,07±2,14 ^h	3
DAKI 802	262,23±8,50 ⁱ	4
K1	240,89±6,02 ^j	4
Sred. vred. ± SD	275,06±5,55	4
Opseg variranja	234,87-324,21	-

*različita mala slova u koloni ukazuju na postojanje statistički značajne razlike u antiradikalnom potencijalu između slobodnooplodne sorte/hibrida ($p < 0,05$)

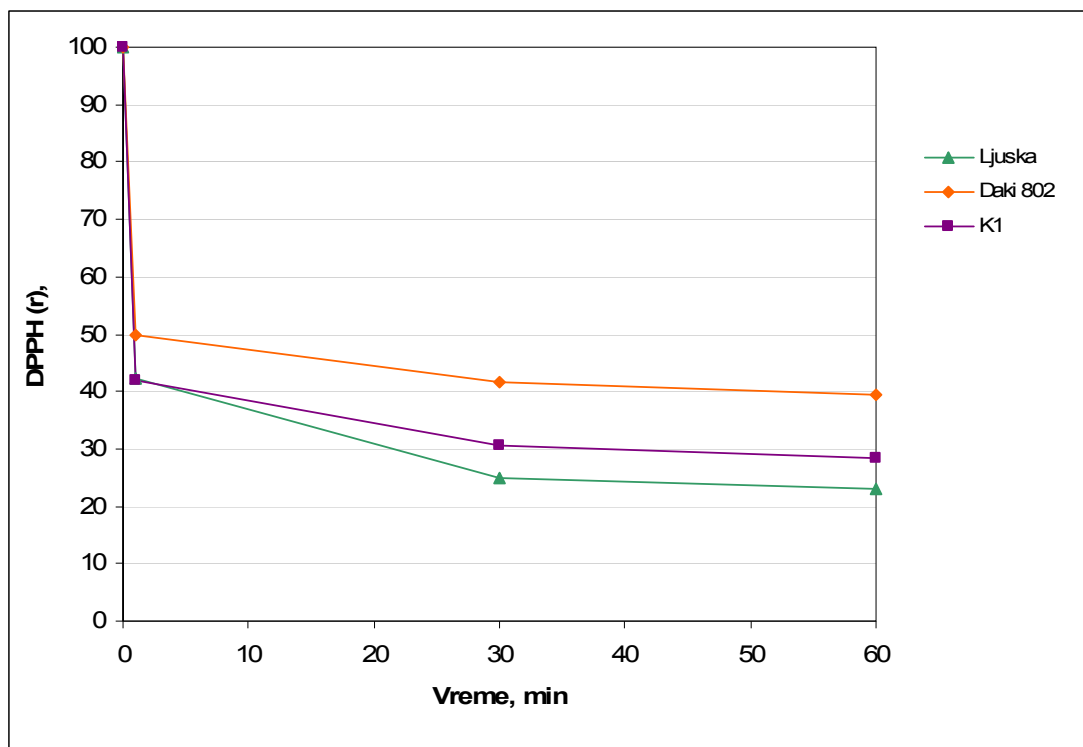
Na slikama 30, 31 i 32 prikazana je antiradikalna aktivnost uzoraka ulja u odnosu na stabilan DPPH radikal u funkciji vremena. Kao što se može videti sa slika 30, 31 i 32 svi uzorci, sem ulja iz pogače semena 'F1 Olinka x 371B', su nakon 30 minuta reakcije uspeli da neutrališu od 49,3% do 75,16% stabilnog radikala DPPH·. Najveću antiradikalnu aktivnost je pokazao uzorak ulja poreklom semena uljane tikve sa ljuskom, 'Olivija', a najslabiju uzorak poreklom iz semena tikve golice, 'F1 Olinka x 371B'.



Slika 30. Kinetika smanjenja DPPH radikala u zavisnosti od antiradikalnog potencijala uzoraka hladno presovanog tikvinog ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica 'Olinka', 'SB', 'F1 OlinkaxG' i 'F1 Olinka x 371B'

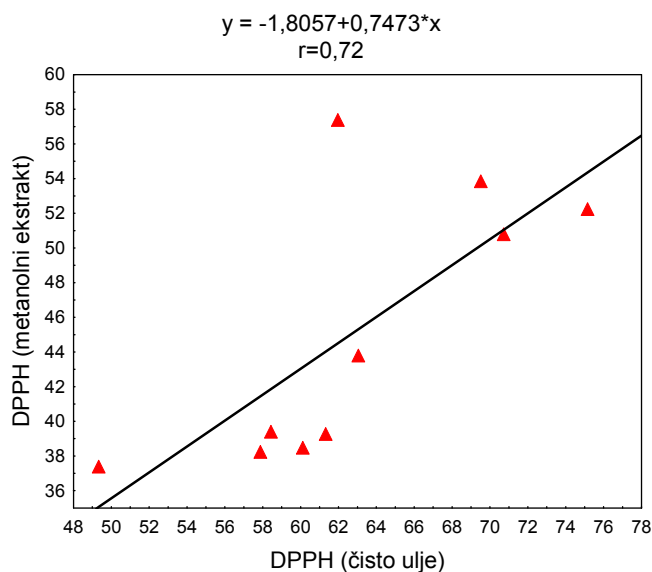


Slika 31. Kinetika smanjenja DPPH radikala u zavisnosti od antiradikalnog potencijala uzoraka hladno presovanog tikvinog ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica 'Gleisdorfer Express', 'Gleisdorfer Diamant' i 'K2'



Slika 32. Kinetika smanjenja DPPH radikala u zavisnosti od antiradikalskog potencijala uzoraka hladno presovanog tikvinog ulja poreklom iz semena uljanih tikvi sa ljuskom 'Olivija', 'Daki 802' i 'K1'

Ustanovljeno je, takođe, (slika 33) da postoji snažna, linearna zavisnost ($r=0,72$), između rezultata dobijenih ispitivanjem antiradikalske aktivnosti metanolnih ekstrakata ulja, kao i aktivnosti čistog ulja – direktna metoda, izraženih kao procenat smanjenja DPPH radikala nakon 30 minuta reakcije.



Slika 33. Linearna zavisnost rezultata dobijenih poređenjem metoda ispitivanja antiradikalske aktivnosti metanolnih ekstrakata i čistog ulja

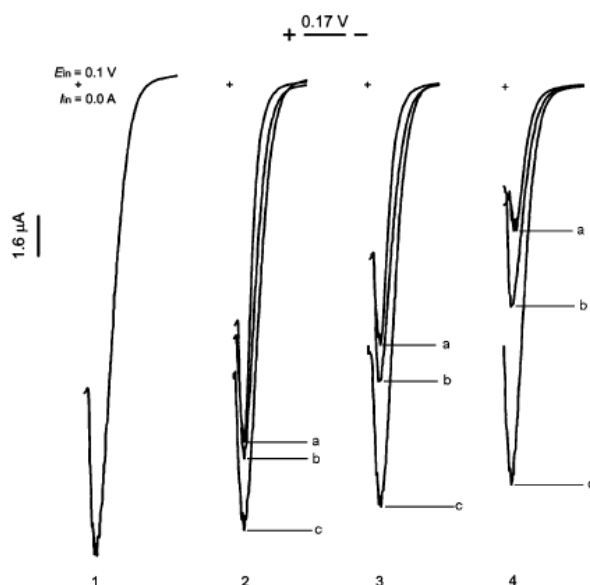


4.6.3. Određivanje antiradikalskog potencijala polarografskom metodom

Različita ispitivanja usmerena su ka određivanju antiradikalske aktivnosti i antiradikalskog kapaciteta fenolnih i sličnih jedinjenja. Međutim, ne postoji jedinstvena standardna metoda za njihovo određivanje koja bi, ujedno bila brza, jednostavna i sa upotrebom što manje hemikalija.

U ovom radu je prvi put ispitana mogućnost primene nove metode tzv. polarografije sa jednosmernom strujom uz korišćenje kapajuće živine elektrode za određivanje antiradikalske aktivnosti metanolnih ekstrakata ispitivanih ulja semena uljane tikve. Metoda je zasnovana na očekivanom procesu oksidacije vodonik peroksida i smanjenja difuzione struje, u prisustvu antioksidanata. Do sada je metoda našla verifikaciju kod ispitivanja antiradikalske aktivnosti piva, vina i jakih alkoholnih pića (Gorjanović i sar., 2010a; Gorjanović i sar., 2010b; Gorjanović i sar., 2010c). Primenom polarografske metode ispitana je antiradikalska aktivnost četiri metanolna ekstrakta ulja i to poreklom iz semena uljanih tikvi golica: 'Olinka', 'SB' i 'Gleisdorfer Diamant', i semena uljane tikve sa ljuskom, 'Olivija'.

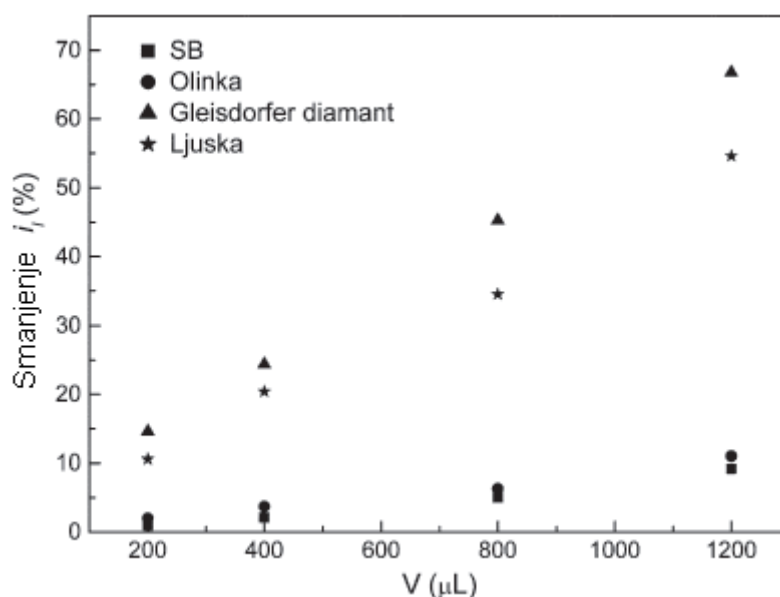
Snimane su polarografske krive i-E (struja-napon) po dodatku vodonik peroksida i nakon dodatka odgovarajuće zapremine uzorka (slika 34).



Slika 34. Polarografske krive vodonik peroksida (1) pre i posle dodatka (2) 400, (3) 800 i (4) 1200 μl metanolnih ekstrakata hladno presovanog tikvinog ulja poreklom iz semena uljane tikve 'Gleisdorfer Diamant' (a), 'Olivija' (b) i 'Olinka' (c)



S obzirom da uzorci, sa izuzetkom 'Gleisdorfer Diamant', nisu dostigli procenat smanjenja i_i od 50% sa dodatkom 500 μL , što je bilo uobičajeno za uzorke kao što su jaka alkoholna pića i ekstrakt maline (Gorjanović i sar., 2010c; Novaković i sar., 2011), za ispitivane uzorke je uzimana količina od 1200 μL ekstrakta. Procenat smanjenja granične struje u funkciji zapremine dodatog uzorka je prikazana na slici 35. Na osnovu toga, aktivnost ispitivanih uzoraka rangirana je sledećim redosledom: 'Gleisdorfer Diamant' > 'Olivija' > 'SB' > 'Olinka'.



Slika 35. Uticaj metanolnih ekstrakata dobijenih iz hladno presovanih ulja poreklom iz semena 'Gleisdorfer Diamant', 'Olivija', 'SB' i 'Olinka' na graničnu anodnu struju vodonik peroksida, i_i , tj. utrošak vodonik peroksida (%) u funkciji zapremine metanolnog ekstrakta (μl)

U tabeli 35 dati su koeficijenti korelacije metode smanjenja vodonik peroksid radikala (HPS metoda) sa drugim metodama ispitivanja antiradikalske aktivnosti i pojedinim bioaktivnim sastojcima koji utiču na antiradikalni potencijal. Kao što se vidi iz tabele 35 postoji snažna linearna zavisnost između HPS metode i DPPH metode kojom se ispituje antiradikalnu aktivnost metanolnih ekstrakata ulja ($r=0,99$), dok između HPS i DPPH - direktne metode, postoji slaba korelacija, $r=0,48$. Takođe, postoji snažna, linearna zavisnost između HPS metode i IP ($r=0,99$).



Iako direktno poređenje ove dve metode nije moguće s obzirom da su fokusirane na različite aspekte antioksidativnog delovanja ulja, ova snažna, pozitivna korelacija ukazuje na to da bi rangiranje uzoraka na osnovu ove dve metode bilo slično.

Tabela 35. Korelaciona zavisnost HPS metode sa drugim metodama ispitivanja antiradikalske aktivnosti, indukcionim periodom i pojedinim bioaktivnim sastojcima

Komponenta	Korelaciona zavisnost
DPPH (metanolni ekstrakt)	0.99
DPPH (direktna metoda)	0,48
IP	0.99
Fenolna jedinjenja	0.99
δ- tokoferol	0.87
Skvalen	0.80
Steroli	-0,94
Ukupni fosfolipidi	0,71
β-karoten	0,48
Ukupni hlorofili	-0,26

Postoji snažna, pozitivna korelacija između sadržaja fenolnih jedinjenja, δ- tokoferola, skvalena i ukupnih fosfolipida sa HPS metodom, dok su sadržaj sterola i HPS metoda u snažnoj ali negativnoj korelaciji, kao što je bio slučaj i sa DPPH metodom. Pigmenti nisu bili u značajnoj korelaciji sa ovom metodom.

4.7. Kvalitet i nutritivna vrednost pogače semena uljane tikve

Poseban segment istraživanja u okviru ove disertacije je bilo ispitivanje nutritivne vrednosti pogače, preko kvalitativnih karakteristika ulja koje zaostaje u pogači nakon presovanja. Ulje je, iz pogače, naknadno izdvojeno organskim



rastvaračem na sobnoj temperaturi. Naime, u zavisnosti od režima presovanja (primenjenih pritisaka i temperature) iz semena će se izdvojiti određena količina ulja, ali će jedan značajan procenat ostati u pogači. Pogača, sa relativno visokim procentom ulja i visokim udelom proteina, predstavlja nutritivno vredan nusproizvod. Najčešće se koristi kao hrana za životinje (npr. u proteinskim smešama-koncentratima ili kao mamac za ribe zbog intezivnog mirisa). Pogača nalazi određenu primenu i u prehrambenoj industriji npr. za proizvodnju obojenih mlečnih krema. Samlevena pogača u vidu brašna u poslednje vreme se primenjuje kao dodatak hlebu ili pecivima radi dužeg čuvanja svežine hleba i poboljšanja ukusa, kao i za proizvodnju namaza za ljudsku ishranu (Dimić i sar., 2006; Berenji, 2007; Radočaj i sar., 2011)

Sadržaj ulja i vlage u uzorcima pogača koje su zaostale pri presovanju semena prikazani su u tabeli 35.

Tabela 35. Količina zaostalog ulja i sadržaj vlage u uzorcima pogača

Oznaka pogače	Sadržaj ulja (% s.m.)	Sadržaj vlage (%)
<i>Pogača od semena uljane tikve golice</i>		
OLINKA	12,1	7,93
SB	12,1	8,28
F1 OLINKAxG	11,2	8,31
F1 OLINKA x 371B	15,2	7,63
GLEISDORFER EXPRESS	16,2	8,84
GLEISDORFER DIAMANT	14,8	8,77
K2	13,5	8,15
<i>Pogača od semena uljane tikve sa ljuskom</i>		
OLIVIJA	13,8	8,06
DAKI 802	11,0	8,80
K1	14,2	8,23

Kao što se vidi iz tabele 35 sadržaj vlage u pogačama je bio ujednačen i kreće se od 7,63 do 8,80%, ali je u odnosu na sadržaj vlage u semenu koji se kretao od 5,06 do 6,51 %, bio nešto viši. Naime, došlo je do koncentracije vlage u pogači, što je i logično, budući da je u pogači veći udeo hidrofilnih komponenata.



U pogledu količine ulja koje je zaostalo u pogači rezultati nisu bili toliko ujednačeni, jer se sadržaj kretao od 11,0 do 16, 2%. Berenji (2007) navodi da, u zavisnosti od postupka presovanja, sadržaj zaostalog ulja u pogači se može kretati od 10 do 18%. Dovodeći u korelaciju ukupan sadržaj ulja u semenu sa procentom zaostalog ulja u pogači dobijena je slaba, negativna korelacija, što ukazuje da su režim i sam postupak presovanja, tj. snaga odnosno pritisak prese (pužna presa) imali najveći uticaj na sadržaj zaostalog ulja u pogači.

4.7.1. Nutritivna vrednost ulja poreklom iz pogače semena uljane tikve

Ovim istraživanjima ispitana je nutritivna vrednost tikvinog ulja ekstrahovanog iz pogače organskim rastvaračem, heksanom, tako što je određen sastav i sadržaj tokoferola, sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja i ispitana antiradikalna potencijal izdvojenog ulja. U tabeli 36 su prikazani rezultati sastava i sadržaja tokoferola.

Tabela 36. Sastav i sadržaj tokoferola u uzorcima ulja poreklom iz pogače

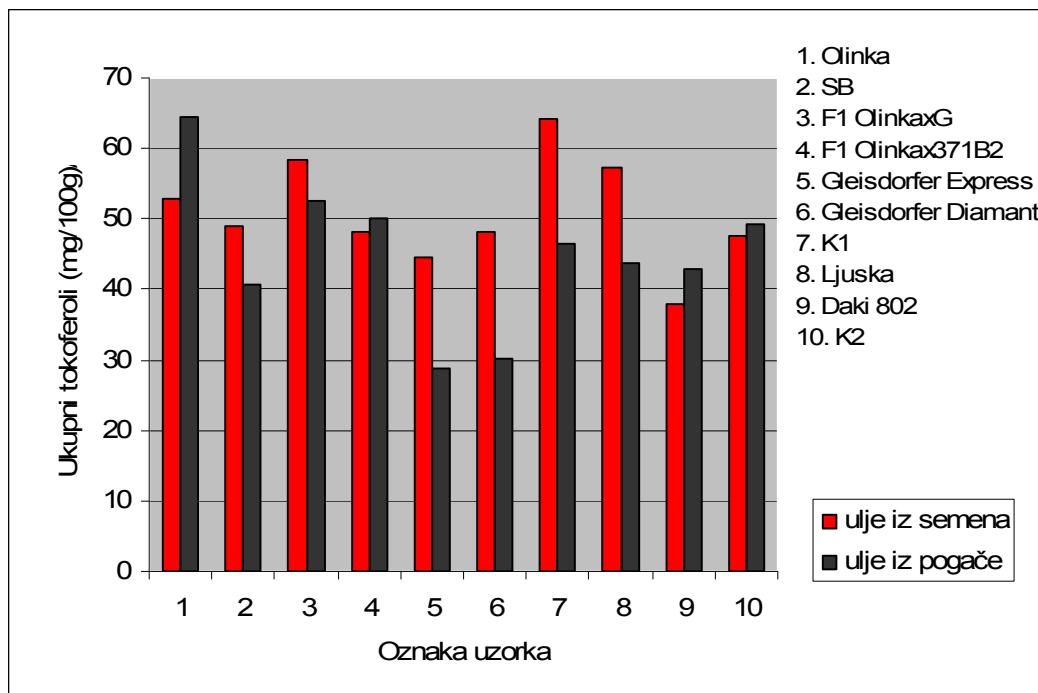
Oznala uzorka	α -tokoferol (mg/100g)	β + γ tokoferol (mg/100g)	δ -tokoferol (mg/100g)	Ukupni tokoferoli (mg/100g)
Ulje iz pogače od semena uljane tikve golice				
OLINKA	20,23±0,11 ^{a*}	40,48±0,8 ^a	3,82±0,17 ^a	64,53±0,34 ^a
SB	6,64±0,36 ^b	32,36±0,49 ^b	1,80±0,12 ^b	40,80±1,14 ^b
F1 OLINKAxG	5,39±0,28 ^c	44,25±0,25 ^c	2,82±0,19 ^c	52,46±0,82 ^c
F1 OLINKA x 371B	6,77±0,23 ^c	39,68±0,32 ^{da}	3,70±0,20 ^{da}	50,15±0,85 ^d
GLEISDORFER EXPRESS	5,83±0,17 ^d	17,10±0,09 ^e	5,83±0,13 ^e	28,76±0,44 ^e
GLEISDORFER DIAMANT	5,39±0,16 ^e	19,69±0,31 ^f	4,96±0,18 ^f	30,04±0,37 ^f
K2	4,98±0,24 ^f	38,40±0,09 ^{gda}	3,14±0,06 ^g	46,52±0,48 ^g
Srednja vrednost±	7,85±0,22	33,14±0,34	3,72±0,15	44,75±0,63
Opseg variranja	7,63-8,07	32,80-33,48	3,57-3,87	44,12-45,38
Ulje iz pogače od semena uljane tikve sa ljuskom				
OLIVIJA	2,67±0,03 ^g	38,90±5,0 ^g	2,11±0,08 ^h	43,68±0,18 ^h
DAKI 802	3,69±0,05 ^{hf}	33,90±4,61 ^g	5,33±0,07 ⁱ	42,92±0,20 ^h
K1	1,97±0,04 ⁱ	36,83±3,06 ^g	10,38±0,06 ^j	49,18±0,25 ^{id}
Srednja vrednost±	2,78±0,04	36,54±4,22	5,94±0,07	45,26±0,21
Opseg variranja	2,74-2,82	32,32-40,76	5,87-6,01	45,05-45,47

*različita mala slova u kolonama ukazuju na postojanje statistički značajnih razlika u sadržaju pojedinih izomera tokoferola u ispitivanim uzorcima ulja poreklom iz pogače ($p < 0,05$)



Kao što se vidi iz tabele 36 ukupan sadržaj tokoferola u ispitivanom ulju se kreće od 28,76 do 64,53 mg/100g. Najniži sadržaj je dobijen kod austrijskih F1 hibrida, 'Gleisdorfer Express' i 'Gleisdorfer Diamante', 28,76 i 30,04 mg/100g, a najviši kod domaće slobodnooplodne sorte uljane tikve golice, 'Olinke', 64,53 mg/100g. Kod uzoraka ulja poreklom iz pogača semena slobodnooplodnih sorti 'Olinka' i 'Daki 802', i F1 hibrida, 'F1 Olinka x 371B', kao i komercijalnog uzorka 'K1', sadržaj ukupnih tokoferola je bio viši u odnosu na hladno presovano ulje. Sastav tokoferola je isti kao i u ulju dobijenom postupkom presovanja. Dominantan je, takođe, β + γ -tokoferol, čiji se sadržaj kreće od 17,10 do 40,48 mg/100g i niži je u odnosu na sadržaj istog izomera u uzorcima dobijenim presovanjem za 21 do 75 %.

Uzorci ulja poreklom iz austrijskih F1 hibrida, 'Gleisdorfer Express' i 'Gleisdorfer Diamante', imali su 2-2,5 puta niži sadržaj γ -tokoferola u odnosu na većinu ostalih uzoraka. Ovaj trend je zapažen i kod istih uzoraka dobijenih postupkom presovanja, ali razlika u sadržaju nije bila toliko značajna u odnosu na ostale uzorke. Sadržaj δ -tokoferola se kretao od 1,80 – 10,38 mg/100g i bio je niži u odnosu na sadržaj istog izomera u uzorcima ulja dobijenih presovanjem semena. Najviši sadržaj δ -tokoferola određen je kod uzorka ulja iz komercijalnog semena sa ljuskom 'K1', 10,38 mg/100g. Isti uzorak ulja dobijen presovanjem imao je neznatno viši sadržaj δ -tokoferola, 10,44 mg/100g. Interesantno je da je sadržaj α -tokoferola kod većine uzoraka ulja dobijenih ekstrakcijom iz pogače bio viši nego kod istih uzoraka dobijenih presovanjem semena. Prema sadržaju α -tokoferola se posebno izdvojio uzorak ulja poreklom iz slobodnooplodne sorte 'Olinka', 20,23 mg/100g, dok je u istom uzorku dobijenom presovanjem sadržaj α -tokoferola bio 5,39 mg/100g. Na slici 36 dat je uporedni prikaz ukupnog sadržaja tokoferola kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi i ulja poreklom iz pogače.



Slika 36. Uporedni prikaz ukupnog sadržaja tokoferola kod uzoraka tikvinog ulja poreklom iz semena i pogače

Kao što se vidi sa slike 35 sadržaj ukupnih tokoferola u ulju poreklom iz pogače je prosečno svega 10-20 % niži u odnosu na sadržaj ukupnih tokoferola u ulju dobijenom presovanjem semena uljanih tikvi. Na osnovu toga može se zaključiti da je u semenu znatno veći sadržaj tokoferola i samo jedan deo se izdvaja u presovanom ulju. Ovako visok sadržaj ukupnih tokoferola značajno doprinosi nutritivnoj vrednosti tikvinog ulja poreklom iz pogače, a istovremeno i nutritivnoj vrednosti same pogače.

U tabeli 37 dat je sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja izraženih kao kafeinska kiselina (mgCAE/100g) i antiradikalni potencijal ispitivanih metanolnih ekstrakata ulja poreklom iz pogače, izražen kao procenat smanjenja DPPH radikala u toku 30 minuta.

**Tabela 37.** Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja i antiradikalni potencijal metanolnih ekstrakata ulja poreklom iz pogače

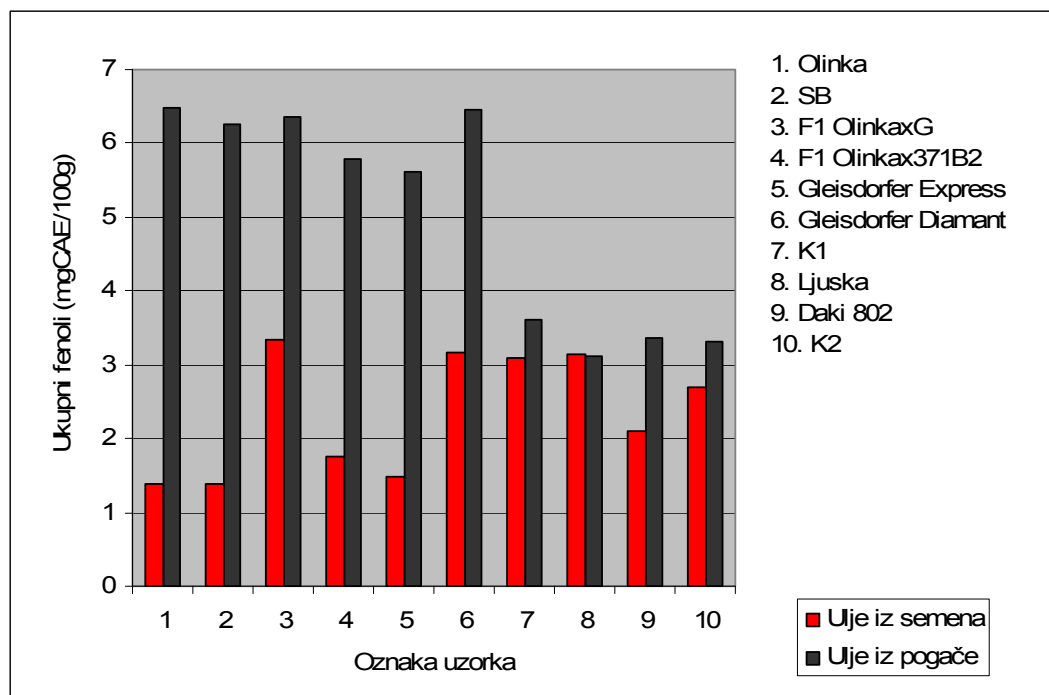
Oznaka uzorka	Ukupni fenoli* (mgCAE/100g)	Smanjenje DPPH radikala (%)
Ulje iz pogače od semena uljane tikve golice		
OLINKA	6,49±0,06 ^{a**}	69,90±0,20 ^a
SB	6,27±0,18 ^a	65,51±0,32 ^b
F1 OLINKAxG	6,36±0,13 ^a	63,80±0,35 ^c
F1 OLINKA x 371B	5,78±0,08 ^b	59,40±0,70 ^d
GLEISDORFER EXPRESS	5,62±0,21 ^b	59,27±0,38 ^d
GLEISDORFER DIAMANT	6,45±0,06 ^{ca}	70,09±0,22 ^{ea}
K2	3,62±0,16 ^d	43,06±0,17 ^f
Srednja vrednost ± SD	5,80±0,13	61,58±0,33
Opseg variranja	3,46-6,55	42,89-70,31
Ulje iz pogače od semena uljane tikve sa ljuskom		
OLIVIJA	3,11±0,08 ^d	47,75±0,05 ^g
DAKI 802	3,36±0,36 ^d	40,37±0,20 ^h
K1	3,31±0,20 ^{ed}	46,32±0,02 ⁱ
Srednja vrednos ± SD	3,26±0,21	44,81±0,09
Opseg variranja	3,03-3,72	40,17-47,80

* metanolni ekstrakt ulja poreklom iz pogače

** različita mala slova u koloni govore da ima značajne razlike u antioksidativnoj aktivnosti između ispitivanih uzoraka ($p < 0,05$)

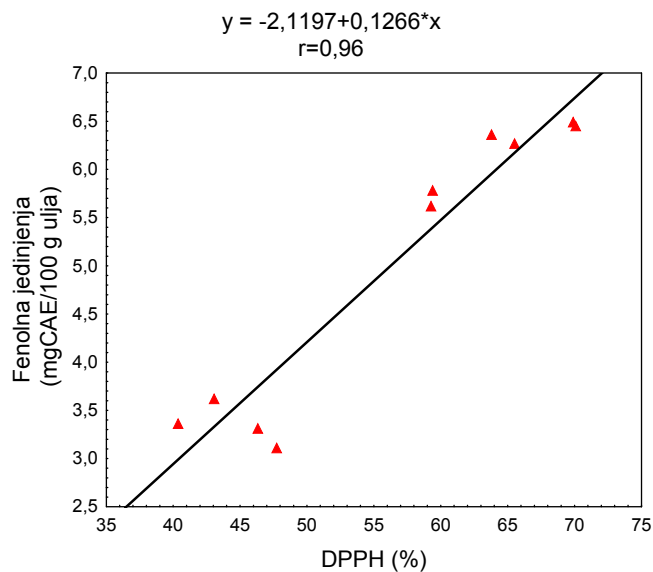
Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja se kretao od 3,11 do 6,49 mgCAE/100g i bio je značajno viši u odnosu na sadržaj u uzorcima hladno presovanog tikvinog ulja (1,39-3,16 mg/100g) (slika 37). Očigledno je da, kao i u slučaju tokoferola, veći deo fenolnih jedinjenja zaostaje u pogači. Ona, postupkom ekstrakcije pomoću heksana, prelaze u ulje, a zatim ekstrakcijom metanolom, iz ulja u ekstrakt.

Moure i sar. (2001) u revijskom radu o antiradikalnom potencijalu fenolnih materija navode da je izbor rastvarača veoma važan prilikom ekstrakcija fenolnih jedinjenja, a metanol je istaknut kao najefikasniji.



Slika 37. Upporedni prikaz sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja kod uzoraka tikvinog ulja poreklom iz semena i pogače

Antiradikalni potencijal ispitivanih metanolnih ekstrakata ulja se kretao od 40,37 do 70,09 %. Ovu izuzetnu aktivnost, od 70,09%, pokazao je ekstrakt ulja poreklom iz pogače uljane tikve golice austrijskog hibrida, 'Gleisdorfer Diamant'. Generalno, metanolni ekstrakti ulja dobijenih ekstrakcijom iz pogače su pokazali značajno bolju antiradikalnu aktivnost u odnosu na ekstrakte hladno presovanih ulja. Fenolne materije su, i u ovom slučaju, bile u snažnoj i pozitivnoj korelaciji sa smanjenjem DPPH radikala ($r=0,96$, slika 38). Slaba, negativna korelacija je nađena između DPPH· i pojedinih izomera tokoferola.



Slika 38. Zavisnost sadržaja fenolnih jedinjenja i smanjenja DPPH radikala

Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da ulje dobijeno postupkom ekstrakcije iz pogače ima značajnu nutritivnu vrednost i vredno je pažnje da se sagleda mogućnost njegove upotrebe u ishrani, odnosno, trebalo bi posvetiti veću pažnju i naći mogućnosti za širu valorizaciju pogače u proizvodima za ljudsku ishranu.



5. ZAKLJUČCI

Na osnovu obavljenih istraživanja i dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

1. Samooplodne sorte i F1 hibridi uljanih tikvi sa semenom golica i semenom sa ljuskom, odlikuju se visokim sadržajem ulja koji se kretao od 43,27 do 54,78% računato na suhu materiju. Takođe, karakterističan je i visok sadržaj proteina koji se kretao od 34,97 do 36,61%, računato na suhu materiju.
2. Hladno presovano ulje semena uljane tikve karakterišu specifične senzorne karakteristike:
 - Uzorci ulja domaćih samooplodnih sorti i F1 hibrida uljanih tikvi golica, u koje ubrajamo i komercijalni uzorak 'K2', su bili vrlo sličnih senzorskih karakteristika i odlikovali su se blagom i prijatnom aromom. Miris je imao voćnu notu, koja podseća na miris zelene jabuke, a ukus izraženu aromu na „meso“ tikve. Boja je bila crvenkasta sa žućkasto-zelenkastim nijansama, a u tankom sloju je više žućkasto-narandžasta.
 - F1 hibridi uljanih tikvi golica poreklom iz Austrije, 'Gleisdorfer Express' i 'Gleisdorfer Diamant', su imali nešto drugačije senzorne karakteristike. Ulje poreklom iz semena 'Gleisdorfer Diamant' je bilo tamno crvene boje i zato je vizuelno delovalo da je gušće. Miris kod oba ulja je bio svojstven sirovom semenu tikve, na ukusu je podsećalo na osušeno seme uljane tikve, s tim da je uzorak ulja poreklom iz 'Gleisdorfer Diamant' imao blagu gorčinu.
 - Uzorci ulja poreklom iz semena uljanih tikvi sa ljuskom, 'Olivija', 'Daki', i 'K1', su bili ujednačenih senzorskih karakteristika. Boja je bila znatno svetlija u odnosu na uzorke ulja poreklom iz uljanih tikvi golica, svetlo smeđa do crvenkasta, a razliveno u tankom sloju ulje je imalo čisto svetlo-zelenu boju. Miris blag, veoma slabo izražen, a ukus izuzetno prijatan, podseća na orah.
3. Dominantni pigmenti u ulju su bili β -karoten i hlorofili. Sadržaj β -karotena, koji se kretao od 9,0 do 57,25 mg/kg ulja, je čak do deset puta bio viši u odnosu na devičansko tikvino ulje. Značajno veće



količine β -karotena, čak i do pet puta, imali su uzorci ulja iz semena uljanih tikvi golica u odnosu na ulja iz semena uljanih tikvi sa ljuskom. Potpuno suprotna situacija je sa ukupnim hlorofilima, koji su u ispitivanim uzorcima ulja bili prisutni u 10 puta manjoj količini u poređenju sa vrednostima koje se navode u literaturi za devičanska tikvina ulja. Sadržaj ukupnih hlorofila u ispitivanim uzorcima hladno presovanog tikvinog ulja se kretao od 1,26 do 3,80 mg/kg. Ulja semena uljanih tikvi golica imala su veći sadržaj ukupnih hlorofila u odnosu na ulja dobijena iz jezgra semena sa ljuskom.

4. Razlike u boji, koje su konstatovane vizuelno kod ispitivanih uzoraka, potvrdili su i rezultati transparencije (10%-nog rastvora ulja u CCl_4 pri talasnoj dužini od 455 nm) koji su bili u širokom rasponu i kretali su se od 0,51 do 34,11%. Najmanju transparentiju, 0,51%, je imao uzorak ulja poreklom iz semena uljane tikve gollice, 'Gleisdorfer Diamant' dok je uzorak ulja iz semena uljane tikve sa ljuskom 'K1' imao najveću transparentiju.
5. Vrednosti koje se odnose na fizičko-hemijske karakteristike ulja kretale su se u granicama koje su predviđene zakonskim propisima za ovu vrstu ulja, pri čemu su prosečne vrednosti za golosemene slobodnooplodne sorte/hibride bile: indeks refrakcije $1,473 \pm 0,07$; relativna zapreminska masa $1,473 \pm 0,07$; jodni broj 107,71; saponifikacioni broj $188,29 \pm 0,11$; sadržaj neosapunjivih materija $7,9 \pm 0,02$, dok su kod semena sa ljuskom bile redom $1,474 \pm 0,09$; $0,918 \pm 0,04$; 108,33; $188 \pm 0,09$; $7,8 \pm 0,05$.
6. Takođe, osnovni hemijski pokazatelji kvaliteta ulja, peroksidni i kiselinski broj, su bili u granicama dozvoljenim Pravilnikom, sa izuzetkom ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica, 'F1 Olinka x 371B' i 'Gleisdorfer Diamant', kod kojih je kiselinski broj bio preko 4 mgKOH/kg što je značajno umanjilo kvalitet ovih uzoraka ulja.
7. Prema sastavu masnih kiselina ulje semena uljane tikve pripada grupi ulja oleinsko-linolnog tipa. Sadržaj ove dve dominantne masne kiseline se kretao od 37,1 do 43,9% za oleinsku masnu kiselinu i 30,8 do 44,5%



- za linolnu masnu kiselinu. Sadržaj linolenske, ω -3 masne kiseline, je bio veoma nizak i kretao se od 0,1 do 0,3%. Ukupan sadržaj nezasićenih masnih kiselina ispitivanih ulja u proseku je bio 4 puta veći u odnosu na zasićene.
8. Sadržaj ukupnih tokoferola se kretao od 38,03 do 64,11mg/100g ulja. Ovim istraživanjem je potvrđeno da je u tikvinom ulju dominantan β + γ -tokoferol. Procentualno je bio najviše zastupljen i to sa 73,64-85,28% u ukupnom sadržaju tokoferola. Posebno je interesantan sadržaj δ -tokoferola, izomera koji najviše doprinosi oksidativnoj stabilnosti, pri čemu su se po visokom sadržaju izdvojili uzorci ulja poreklom iz komercijalnog uzorka uljane tikve sa ljuskom, K1 (10,44 mg/100g) i golosemenih uljanih tikvi austrijskih F1 hibrida, 'Gleisdorfer Diamant' (10,54 mg/100g) i 'Gleisdorfer express' (9,71 mg/100g).
 9. Za ulje semena uljane tikve, bez obzira da li se radi o golosemenim ili sortama sa ljuskom, karakteristično je prisustvo Δ 7 sterola. U svim ispitivanim uzorcima dominantan po sadržaju je bio Δ 7,22-stigmastadienol ili spinasterol sa 41,80 – 53,63% od ukupnog sadržaja sterola.
 10. Sadržaj skvalena u ispitivanim uzorcima je bio prilično ujednačen i kretao se od 548,80 do 788,30 mg/100g ulja, odnosno, bio je 2-3 puta veći u odnosu na njegov sadržaj u devičanskom tikvinom ulju, što ukazuje da se postupkom hladnog presovanja izdvaja daleko više skvalena. Nije bilo značajne razlike u sadržaju skvalena u ulju poreklom iz golosemenih i sorti sa ljuskom.
 11. Sadržaj ukupnih fosfolipida kod uzoraka ulja ispitivanih u ovim istraživanjima veoma se razlikovao i kretao se od 7,62 do 246,5 mg/kg. Ovako niske vrednosti su u skladu sa tvrdnjom da fosfolipida kod hladno presovanih ulja skoro i da nema. Izuzetak je bilo ulje od semena uljane tikve golice poreklom iz Austrije, 'Gleisdorfer Diamant', gde su fosfolipidi nađeni u količini od 1300 mg/kg.
 12. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja se kretao od 1,39 do 3,16 mg ekvivalenta kafeinske kiseline (CAE) po 100g ulja. Najviši sadržaj je nađen kod ulja poreklom iz semena uljane tikve golice 'Gleisdorfer



Diamant', a najniži kod uzoraka ulja poreklom iz semena uljanih tikvi golica, 'Olinka' i 'SB'. Posebno su značajni rezultati koji se odnose na uzorke ulja poreklom iz semena sa ljuskom, jer ih u literaturi nema, ali s obzirom da se značajno ne razlikuju od ostalih ne može se reći da je ta karakteristika semena uticala na sadržaj fenolnih jedinjenja.

13. Indukcioni period uzoraka ulja koji su ispitivani u ovom radu su se kretali od 3,3 do 4,6 h pri temperaturi od 120 °C. Najbolju održivost je pokazalo ulje iz semena uljane tikve golice, 'F1 Olinka x G'. Poredeći dobijene rezultate sa literaturnim navodima dolazi se do zaključka da je ispitivano ulje pokazalo dobru održivost, s obzirom da je devičansko tikvino ulje pri istim uslovima Rancimat testa imalo indukcionog perioda 3,53 do 4,54 h. Postojala je jaka linearna zavisnost između indukcionog perioda i ukupnih tokoferola ($r=0,64$), dok je između indukcionog perioda i sadržaja linolne masne kiseline postojala jaka, negativna linearna zavisnost ($r=0,70$). Indeks povećanja Pbr nakon Schaal-oven testa se kod ulja poreklom iz uljanih tikvi golica kretao u rasponu od 354 do 753 %, dok je kod ulja poreklom iz semena sa ljuskom bio u rasponu od 303 do 600 %.
14. Ulje poreklom iz semena uljanih tikvi pokazalo je značajnu antiradikalnu aktivnost koja je bila u snažnoj linearnoj zavisnosti sa sadržajem fenolnih materija ($r=0,92$). Najbolju aktivnost, u slučaju ispitivanja aktivnosti metanolnih ekstrakata u odnosu na stabilan DPPH radikal, pokazalo je ulje iz semena 'Gleisdorfer Diamant', dok je ispitivanjem aktivnosti čistog ulja u odnosu na stabilan DPPH radikal tzv. direktna metoda, najbolju aktivnost pokazao uzorak ulja poreklom iz komercijalnog uzorka semena uljane tikve, K2. Pored fenolnih materija, u jakoj linearnoj zavisnosti sa antiradikalnim potencijalom su bili i β -karoten ($r=0,73$), δ -tokoferol ($r=0,64$), kao i ukupni fosfolipidi ($r=0,60$).
15. U ovom radu je prvi put ispitana mogućnost primene nove metode tzv. polarografije sa jednosmernom strujom uz korišćenje kapajuće živine elektrode (HPS metoda) za određivanje antiradikalne aktivnosti. Metoda je zasnovana na očekivanom procesu oksidacije vodonik



peroksida i smanjenja difuzione struje, u prisustvu antioksidanata. Ovom metodom ispitana je antiradikalska aktivnost četiri metanolna ekstrakta dobijena iz ulja semena uljanih tikvi golica: 'Olinka', 'SB' i 'Gleisdorfer Diamant', i semena uljane tikve sa ljuskom, 'Olivija'. Aktivnost uzoraka je nakon ispitivanja rangirana sledećim redosledom: 'Gleisdorfer Diamant' > 'Olivija' > 'SB' > 'Olinka'. Postojala je snažna linearna zavisnost između HPS metode i DPPH metode ispitivanja antiradikalske aktivnosti metanolnih ekstrakata ulja ($r=0,99$). Takođe, postojala je snažna, linearna zavisnost između ove metode i IP ($r=0,99$). Iako direktno poređenje ove dve metode nije moguće s obzirom da su fokusirane na različite aspekte antioksidativnog delovanja ulja, ova snažna, pozitivna korelacija ukazuje na to da bi rangiranje uzoraka na osnovu ove dve metode.

16. Poseban segment istraživanja je bilo ispitivanje nutritivne vrednosti pogače, preko kvalitativnih karakteristika ulja koje zaostaje u pogači nakon presovanja. Sadržaj zaostalog ulja u ispitivanim pogačama se kretao od 11,0 do 16,2%.
17. Ukupan sadržaj tokoferola u ekstrahovanom ulju poreklom iz pogače se kretao od 28,76 do 64,53 mg/100g. Takođe, i u ovom ulju dominantan po sadržaju je bio $\beta+\gamma$ -tokoferol čiji se sadržaj kretao od 17,10 do 40,48 mg/100g i bio je niži u odnosu na sadržaj istog izomera u uzorcima dobijenim presovanjem za 21 do 75 %.
18. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja se kretao od 3,11 do 6,49 mgCAE/100g i bio je značajno viši u odnosu na sadržaj u uzorcima hladno presovanog tikvinog ulja.
19. Metanolni ekstrakti ulja dobijenih ekstrakcijom iz pogače su pokazali značajno bolju antiradikalsku aktivnost u odnosu na ekstrakte hladno presovanih ulja. Antiradikalni potencijal ispitivanih metanolnih ekstrakata ulja se kretao od 40,37 do 70,09 % nakon 30 minuta reakcije. Ovu izuzetnu aktivnost, od 70,09%, pokazao je ekstrakt ulja poreklom iz pogače uljane tikve golice austrijskog hibrida, 'Gleisdorfer Diamant'.



REZIME ZAKLJUČAKA:

Ova istraživanja su pokazala da hladno presovana ulja poreklom iz semena samooplodnih sorti i F1 hibrida uljanih tikvi golica i sa ljuskom se odlikuju specifičnim senzornim karakteristikama, pri čemu je poreklo semena odnosno ulja imalo uticaja na pojedine senzorne karakteristike. Po specifičnim senzornim karakteristikama (naročito boji) izdvojili su se uzorci ulja poreklom iz semena austrijskih hibrida. Svi uzorci ulja su, bez obzira na poreklo semena, na osnovu sastava masnih kiselina okarakterisani kao ulja oleinsko-linolnog tipa, što ukazuje na veliku nutritivnu vrednost ovih ulja. Naime, upravo za ove masne kiseline se posebno traži da budu zastupljene u namirnicama u kvalitetnoj ishrani, budući da ispoljavaju značajan zdravstveni učinak. Pored značajnog sadržaja tokoferola, ispitivana ulja je posebno obeležio visok sadržaj delta-7 sterola i skvalena, kao i fenolnih materija. Sve ove komponente bile su činioci značajne antiradikalske aktivnosti koju su pokazali ispitivani uzorci ulja. Ulje dobijeno ekstrakcijom iz pogače, koja je zaostala nakon hladnog presovanja semena, posedovalo je veći antiradikalni potencijal u odnosu na hladno presovano što je rezultat sadržaja fenolnih materija u većem procentu i nešto nižeg sadržaja tokoferola u odnosu na hladno presovano ulje.

Može se reći da poreklo semena odnosno ulja nije značajno uticalo na sadržaj komponenti koje su nosioci nutritivne vrednosti ulja, ali je imalo uticaja na senzorne karakteristike ispitivanih ulja. Trebalo bi razmotriti valorizaciju zaostalog ulja iz pogače s obzirom na nutritivnu vrednost koju poseduje i procenat u kojem zaostaje u pogači.



6. LITERATURA

1. AOCS Ba 5a-49 (1997). American Oil Chemist's Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 5th edition. Champaign, Illinois.
2. AOCS Ca 12-55 (1997). American Oil Chemist's Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 5th edition. Champaign, Illinois.
3. Abidi S. L. (2001). Chromatographic analysis of plant sterols in foods and vegetable oils. *Journal of Chromatography A* 935:173–201.
4. Akihisa T., Kokke W.C.M.C., Tamura T. (1992). Naturally occurring sterols in physiology and biochemistry of sterols, edited by G.W. Patterson and W.D. Nes, American Oil Chemists' Society Press, Champaign, Illinois, pp. 172-178.
5. Akihisha T., Nishimura Y., Nakamura N., Roy K., Ghosh P., Thakur S., Tamura T. (1992). Sterols of *Cajanus cajan* and three other leguminosae seeds. *Phytochemistry*, 31: 1765-1768.
6. Al-Khalifa A.S. (1996). Physicochemical characteristics, fatty acid composition, and lipoxygenase activity of crude pumpkin and melon seed oils. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 44: 964–966.
7. al-Zuhair H., el-Fattah A.A.A., el-Latif A.H.A. (1997). Efficacy of simvastatin and pumpkin-seed oil in the management of dietary-induced hypercholesterolemia. *Pharmacological Research* 35 (5): 403-408.
8. Amarowicz R., Pegg R.B., Rahimi-Moghaddam P., Barl B., Weil J.A.. (2004). Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food Chemistry* 84: 551–562.
9. Andreasen M. F., Landbo A.-K., Christensen L.P., Hansen A., Meyer A.S. (2001). Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferulic acid dehydrodimers on human low density lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 4090–4096.
10. Andjelković M., van Camp J., Trawka A., Verhe R. (2010). Phenolic compounds and some quality parameters of pumpkin seed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111: 208-217.



11. Anguelova T., Warthesen J. (2000). Degradation of lycopene, a-carotene, and b-carotene during lipid peroxidation. *Journal of Food Science* 65: 71–75.
12. Animal and vegetable fats and oils – Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test) ISO 6886:1996
13. Arranz S., Cert R., Pérez-Jiménez J., Cert A., Saura-Calixto F. (2008). Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. *Food Chemistry* 110: 985-990.
14. Awad A.B. and Fink C.S. (2000). Phytosterols as anticancer dietary components: evidence and mechanism of action. *Journal of Nutrition* 230 : 2127-2130.
15. Awad A.B., Downie D., Fink C.S. (2000). Inhibition of growth and stimulation of apoptosis by β -Sitosterol treatment of human breast cancer MDA-MB-231 cells in culture. *International Journal of Molecular Medicine* 5: 541-545.
16. Axtell B.L., Fairman R.M. (1992). Minor oil crops. FAO Agricultural Services Bulletin 94. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
17. Benavente-Garcia O., Castillo J., Lorente J., Ortunao A., Del Rio J. A. (2000). Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europe L.* leaves. *Food Chemistry* 68: 457–462.
18. Berenji J., Sikora V. (2011). Sistematika, morfologija, poreklo, genetika o oplemenjivanje uljane tikve. In Berenji . (Ed.), *Uljana tikva – Cucurbita pepo L.* Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, pp. 7-82.
19. Berenji J. (1989). Ciljevi oplemenjivanja uljane tikve, *Cucurbita pepo L.*. Savetovanje proizvođača biljnih ulja i masti Jugoslavije, Zbornik radova, pp. 134-145, Beograd.
20. Berenji J., Karlovits Gy. (1995). Ay olajtök származása, rendszertana és alaktana. *Olaj, szappan, kozmetika* 44 (2): 54-59.
21. Berenji J. (1988). Poznavanje tikava, *Cucurbita sp.*, 3. Poljedelski dnevi ABC Pomurka, *Zbornik referata*, Murska Sobota.
22. Berenji J. (1999). Tikve – hrana, lek i ukras. *Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo* 31: 63 – 75, Novi Sad.
23. Berenji J. (2007). Hemijska, nutritivna i farmakološka vrednost uljane tikve- golice (*Cucurbita pepo L.*). *Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo* 43: 149-159



24. Berenji J. (1994). Uljana tikva. In: Tehnologija proizvodnje lekovitog, aromatičnog i začinskog bilja, Institut za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad i „Agroseme – Panonija“, Subotica.
25. Bisognin D. A. (2002). Origin and evolution of cultivated cucurbits. *Ciência Rural* 32: 715-723.
26. Bortolomeazzi R., De Zan M., Pizzale L., Conte L.S. (1999). Mass spectrometry characterization of the 5 α -, 7 α -, and β -hydroxy derivatives of β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, and brassicasterol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 3069-3074.
27. Bracher F. (1997). Phytotherapy in the treatment of benign prostatic hyperplasia. *Urologe A* 36(1): 10-17.
28. Bravo L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56: 317–333.
29. Breinhölder P., Mosca L., Lindner W. (2002). Concept of sequential analysis of free and conjugated phytosterols in different plant matrices. *Journal of Chromatography B* 777: 67–82.
30. Burton G., Ingold W.K.U. (1981). Autoxidation of biological molecules. Antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants in vitro. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 103 (21): 6472-6477.
31. Carbin B.E., Larsson B., Lindahl O. (1990). Treatment of benign prostatic hyperplasia with phytosterols. *British Journal of Urology* 66 (6): 639-641.
32. Chan H. W. S. (Ed.) (1987). Autooxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press, pp. 1 -16.
33. Chinthalapally V. R., Newmark H. L., Reddy S. B. (1998). Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. *Cancerogenesis* 19: 287–290.
34. Chipault J.R. (1962). In Lundberg W.O. (Ed.), Autooxidation and Antioxidants, Vol. II, John Wiley and Sons, Inc. pp. 503-542.
35. Choe E. and Min D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5:169–186.
36. CIE (1976). International commission on illumination, Colorimetry: Official recommendation of the International commission on



- illumination. Publication CIE No. (E-1.31) Bureau Central de la CIE, Paris, France.
37. Crawford, M. A., Costeloe K., Ghebremeskel K., Phylactos A., Skirvin L., Stacey F. (1997). Are deficits of arachidonic and docosahexaenoic acids responsible for the neural and vascular complications of preterm babies? *American Journal of Clinical Nutrition* 6 (4S): 1032S-1041S.
 38. Decker D.S. (1988). Origin(s), evolution, and systematics of Cucurbita pepo (Cucurbitaceae). *Economy Botany* 42 (1): 4-15.
 39. Dimić E. (2005). Hladno ceđena ulja. Monografija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
 40. Dimić E., Turkulov J., Kuč R., Stefanović S., Vukša V. (1997a). Jestiva nerafinisana ulja na našem tržištu. 38. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 15-22, Budva.
 41. Dimić E., Turkulov J., Karlović Đ., Keser N. (1997b). Kvalitet jestivih nerafinisanih ulja suncokreta u zavisnosti od načina dobijanja. 38. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 23-30, Budva.
 42. Dimić E., Turkulov J. (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
 43. Dimić E. (2000). Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja. *Acta Periodica Technologica* 31: 165-174
 44. Dimić E., Romanić R., Peričin D., Panić B. (2006). Ispitivanje mogućnosti valorizacije nusproizvoda prerade semena uljane tikve-golice. *Uljarstvo* 37 (3 - 4): 29 – 36.
 45. Diraman H. and Dibeklioglu H. (2009). Characterization of Turkish virgin olive oils produced from early harvest olives. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86: 663-674
 46. Dokić Lj., Dimić E., Romanić R., Nikolić I. (2009). Reološke karakteristike namaza od tikve golice. 50. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 213-218, Herceg Novi.
 47. Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M. (2007). Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109: 710–732.



48. El-Adaway T.A. and Taha K. M. (2001). Characteristics and composition of different seed oils and flours. *Food Chemistry* 74: 47-54.
49. Esquinas-Alcazar J.T. and Gulick P.J. (1983). Genetic resources of Cucurbitaceae, Int. Board for Plant Genet. Resources, Rome.
50. European Pharmacopeia. (2002). 4th edition Strasbourg Cedex, France: Council of Europe. 2.8.12: 183-184
51. Fruhwirth G. O., Wenzl T., El-Toukhy R., Wagner F. S., Hermetter A. (2003). Fluorescence screening of antioxidant capacity in pumpkin seed oils and other natural oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105: 266–274.
52. Fruhwirth G.O. and Hermetter A. (2008). Production technology and characteristics of Styrian pumpkin seed oil. *Eur European Journal of Lipid Science and Technology* 110: 637–644.
53. Fruhwirth G.O. and Hermetter A. (2007). Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: Components and biological activities. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109: 1128–1140.
54. Fu C., Shi H., Li Q. (2006). A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin. *Plant Foods for Human Nutrition* 61 (2): 73-80.
55. Garg V.K. and Nes W.R. (1986). Occurrence of delta-5-sterols in plants producing predominantly deltaA-7-sterols: Studies on the sterol compositions of six Cucurbitaceae seeds. *Phytochemistry* 25(11): 2591-2598.
56. Gordonand M. H. and Miller L. A. D. (1997). Development of the steryl ester analysis for the detection of admixtures of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74: 505–510.
57. Gorjanović S., Novaković M., Potkonjak N., Leskošek-Čukalović I., Sužnjević D. (2010a). Application of a novel antioxidative assay in beer analysis and brewing process monitoring. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (2): 744–751.
58. Gorjanović S., Novaković M., Potkonjak N., Sužnjević D. (2010b). Antioxidant Activity of Wines Determined by a Polarographic Assay Based on Hydrogen Peroxide Scavenge. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (8): 4626–4631.
59. Gorjanović S., Novaković M., Vukosavljević P., Pastor F., Tešević V., Sužnjević D. (2010c). Polarographic Assay Based on Hydrogen Peroxide Scavenging in Determination of Antioxidant Activity of Strong



- Alcohol Beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(14): 8400–8406
60. Goulson M. J. and Warthesen J.J. (1999). Stability and antioxidant activity of b-carotene and high oleic canola oil. *Journal of Food Science* 64: 996–999.
61. Griffith R. E., Farmer M. R., Rossell J. B. (1997). Authenticity of Edible Vegetable Oils and Fats. Authenticity of Vegetable Oils- Walnut, Cherry, Passion-flower, Oat, Wheat, Barley, Poppy, Rice-bran, Lupin, Pumpkin and Melon-seed Oils. Leatherhead Food Research Association Research Report 744; Leatherhead.
62. Grosso N.R., Nepote V. and Guzman C.A. (2000). Chemical composition of some wild peanut species (*Arachis* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 805-809.
63. Haiyan Z., Bedgood Jr. D. R., Bishop A. G., Prenzler P. D. and Robards K. (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. *Food Chemistry* 100: 1544–1551.
64. Hallikainen M.A., Sarkkinen F.S., Uusitupa M.L.J. (2000). Plant Stanol Esters Affect Serum Cholesterol Concentrations of Hypercholesterolemic Men and Women in a Dose-Dependent Manner. *Journal of Nutrition* 130: 767-776.
65. Handbook of Chemistry and Physics. (1993-1994). 74th Edition, Fats and Oils, pp. 7-29.
66. Harborne J.B., Baxter H., Moss G.P. (1999). Phytochemical dictionary: Handbook of bioactive compounds from plants. (2nd ed.), Taylor & Francis.
67. Haucke V. and Di Paolo G. (2007). Lipids and lipid modifications in the regulation of membrane traffic. *Current Opinion in Cell Biology* 19: 426-435.
68. Haumann B.F. (1997). Nutritional Aspects of n-3 Fatty Acids. *Inform* 8 (5): 428.
69. Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure–activity relationships. *The Journal of Nutritional Biochemistry* 13: 572–584.
70. Heinemann T., Kullak-Ublick G.A., Pietruck B., von Bergmann K. (1991). Mechanisms of Action of Plant Sterols on Inhibition of Cholesterol Absorption. Comparison of Sitosterol and Sitostanol. *European Journal of Clinical Pharmacology* 40(S1): S59-S63.



71. Henisch O. and Ruthenberg M. (1951). Die Bedeutung der Samenschale für die Züchtung des Ölkürbis. *Z. Pflanzenzüchtung* 29:159-174.
72. Henry G.A.F., Houghton J.D., Brown S.B. (1987). The degradation of chlorophyll-a biological enigma. *New Phytologist* 107: 255–302 .
73. Hensarling T.P., Jacks T.J. and Yatsu Y. (1974). Cucurbit Seeds: Ultrastructure of Quiescent Storage Tissues. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 51: 474 – 475.
74. Hertog M.G., Feskens E.J., Hollman P.C., Katan M.B., Kromhout D. (1993). Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet* 342: 1007–1011.
75. Hollman P.C.H. and Katan M.B. (1999). Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. *Food and Chemical Toxicology* 37: 937–942.
76. Holman R. T. (1954). Autoxidation of fats and related substances. In Holman R.T., Lundberg W.O. and Malkin T. (Eds.), *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, Vol. II., Pergamon Press Ltd.
77. Howard J.A. (1973). Homogeneous liquid phase autoxidations. In Kochi J.K. (Ed.), *Free Radicals*, Vol. II, John Wiley and Sons, Inc. pp. 3-62.
78. Hudson B.J.F. and Mahgoub S.E.O. (1981). Synergism between phospholipids and naturally occurring antioxidants in leaf lipids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 32 : 208-212,
79. Hutchinson J. (1967). *The Genera of Flowering Plants (Angiospermae) Dicotyledones*, Vol. II, Oxford at the Clarendon Press, pp. 659.
80. Idouraine A., Edwin A. K., Weber W. C. (1996). Nutrient Constituents from Eight Lines of Naked Seed Squash (*Cucurbita pepo* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44 : 721-724.
81. Jeffery, D. (1990). An outline classification of the *Cucurbitaceae*. In Bates D.M., Robinson R. W. and Jeffery C. (Eds.), *Biology and utilization of the Cucurbitaceae*, Cornell University Press, Ithaca, pp. 449-463.
82. Jones P.J.H., Ntanois F.Y., Raeini-Sarjaz M., Vanstone C.A. (1999). Cholesterol Lowering Efficacy of a Sitosterol-Containing Phytosterol Mixtur with a Prudent Diet in Hyperlipidemic. *The American Journal of Clinical Nutrition* 69 : 1144 -1150.



83. Jones P.J.H., Raeini-Sarjaz M., Ntanois F.Y., Vanstone C.A., Feng J. Y., Parsons W. (2000). Modulation of plasma lipid levels and cholesterol kinetics by phytosterol versus phytostanol esters. *Journal of Lipid Research* 41 : 697-705.
84. Kalt W., Ryan D.A.J., Duy J.C., Prior R.L., Ehlenfeldt M.K., Kloet S.P.V. (2001). Interspecific variation in anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity among genotypes of highbush and lowbush blueberries (*Vaccinium* section *cyanococcus* spp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 : 4761–4767.
85. Kamal-Eldin A., Appelqvist L.A., Yousif G., Iskander G.M. (1992). Seed lipids of *Sesamum indicum* and related wild species in Sudan. The sterols. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 59 : 327-334.
86. Kamal-Eldin A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 58 : 1051–1061
87. Kapaun F. (2002). Die Lage am Markt. In Pfannhauser, V.W. (Ed.), Neues von Kürbis- kern und Kürbiskernöl. Tagungsband., Analyticum, Gramsch bei Graz, pp. 35-40.
88. Karlović Đ. i Andrić N. (1996). Kontrola kvaliteta semena uljarica. Tehnološki fakultet, Novi Sad i Savezni zavod za standardizaciju, Beograd.
89. Karlović Đ., Berenji J., Recseg K., Kövári K. (2001). Savremeni pristup uljanoj tikvi (*Cucurbita pepo* L.) sa posebnim osvrtom na tikvino ulje (*Oleaum cucurbitae*). 42. Savetovanja industrije ulja, "Proizvodnja i prerada uljarica", *Zbornik radova*, pp. 177-182, Herceg Novi.
90. Keys A., Anderson J.T., Grande F. (1957). Serum cholesterol response to dietary fat. *Lancet* 1 : 787.
91. Kiendler A. (1982). Der (Steirische) Olkurbis. *Fortschrittliche Landwirt* 75 (8) : 12-13.
92. King A. and Young G. (1999). Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. *Journal of the American Dietetic Association* 99 : 213–218.
93. Kohlmeier L. and Hastings S.B. (1995). Epidemiologic evidence of a role of carotenoids in cardiovascular disease prevention. *The American Journal of Clinical Nutrition* 62 : 1370S-1376S.
94. Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wahala M. (2002). Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and



- cold-pressed rape seed oil. *European Food Research and Technology* 214 (4) : 294–298.
95. Kreft S. and Kreft M. (2007). Physicochemical and physiological basis of dichromatic colour. *Naturwissenschaften* 94 : 935–939.
96. Lazos E. S. (1986). Nutritional, fatty acid, and oil characteristics of pumpkin and melon seeds. *Journal of Food Science* 4 : 83–87.
97. Linow F., Mieth G. (1976). The fat-stabilizing properties of phosphatides. *Nahrung* 20:19.
98. Mackness M.I., Durrington P.N. (1995). HDL, its enzymes and its potential to influence lipid peroxidation. *Atherosclerosis* 115 : 243–253.
99. Mäeorga E., Lääniste P., Jõudua J., Mäeorgb U. (2007). Some important aspects of sterol analysis of vegetable oils. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry* 56 (2) : 59–66.
100. Mägdefrau K. and Ehrendorfer F. (1988). Udžbenik botanike za više škole, III dopunjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb.
101. Maiani G., Caston M.J.P., Catasta G., Toti E., Cambrodon I.G., Bysted A., Granado-Lorencio F., Olmedilla-Alonso B., Knuthsen P., Valoti M., Bohm V., Mayer-Miebach E., Behnlian D., Schlemmer U. (2009). Carotenoids: Actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. *Molecular Nutrition & Food Research* 53 : S194 –S218.
102. Manach C., Mazur A., Scalbert A. (2005). Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases. *Current Opinions in Lipidology* 16: 77–84.
103. Mandl T., Reich G., Lindner W. (1999). Detection of adulteration of pumpkin seed oil by analysis of content and composition of specific Δ^7 -phytosterols. *European Food Research and Technology* 209 : 400–406.
104. Marinova E., Yanishlieva V., Bankova S. (1989). Natural antioxidants, chemistry, health effects and application, Fifth International Conference on Chemistry and Biotechnology of Biological Active Natural Products, *Proceedings*, pp 244-252, Varna, Bulgaria,
105. Marković V.V. and Bastić L.V. (1976). Characteristics of Pumpkin Seed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 53: 41-44.
106. Martínez M. L. and Maestri D.M. (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. *European Journal of Lipid Science and Technology* 110: 1183–1189.



107. Matijašević B.O., Turkulov J. (1980). Tehnologija ulja i masti I deo. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
108. Matsui T., Guth H., Grosch W. (1998). A comparative study of potent odorants in peanut, hazelnut, and pumpkin seed oils on the basis of aroma extract dilution analysis (AEDA) and gas chromatography-olfactometry of headspace samples (GCOH). *Fett/Lipids* 2: 51–56.
109. Merrick L.C. (1990). Systematics and evolution of a domesticated squash, *Cucurbita argyrosperma*, and its wild and weedy relatives. In Bates D.M., Robinson R.W. and Jeffrey C. (Eds.), *Biology and Utilization of the Cucurbitaceae*, Cornell University Press, Ithaca, pp. 77-95.
110. Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T. C. (2000). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacological Reviews* 52 : 673–751.
111. Miettinen T.A., Puska P., Gylling H., Vanhanen H., Vartiainen E. (1995). Hypercholesterolemic Population. *The New England Journal of Medicine* 333:1308 -1312.
112. Miraliakbari H. and Shahidi F. (2008). Antioxidant activity of minor components of tree nut oils. *Food Chemistry* 111: 421–427.
113. Moreau R.A., Whitaker B.D., Hicks K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research* 41: 457-500.
114. Mortensen A. and Skibsted L.H. (1997). Real time detection of reactions between radicals of lycopene and tocopherol homologues. *Free Radical Research* 27: 229–234.
115. Moure A., Cruz J. M., Franco D., Dominguez J. M., Sineiro J., Dominguez H., Nunez M. J., Parajo J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry* 72 : 145-171.
116. Müller E.G.O. and Pax F. (1984). Cucurbitaceae. In Engler A., Prantl K., Engelmann W. (Eds.), *Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten insbesondere den Nutzpflanzen*, Vol. IV, Leipzig, pp. 1-39.
117. Murković M., Hillebrand A., Winkler J., Pfannhauser W. (1996a). Variability of Fatty Acid Content in Pumpkin Seeds (*Cucurbita pepo* L.). *Food Research and Technology* 203 : 216–219.



118. Murković M., Hillebrand A., Winkler J., Pfannhauser W. (1996b) Variability of vitamin E content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.). *Z Lebensm Unters Forsch* 202 : 275–278.
119. Murković M. and Pfannhauser W. (2000). Stability of pumpkin seed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 : 607–611.
120. Murković M., Piironen V., Lampi V., Kraushofer T., Sontag G. (2004). Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil Part 1: Non-volatile compounds. *Food Chemistry* 84 : 359–365.
121. Murković M. (2009). Pumpkin seed oil. In Moreau R.A. and Kamal-Eldin A. (Eds.), *Gourmet and Health-Promoting Speciality Oils*, AOCS Press, pp. 345-359.
122. Nakić-Nedjeral S., Rade D., Skevin D., Strucelj D., Mokrovcač Z., Bartolić M. (2006). Chemical characteristics of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L.. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108: 936–943.
123. Nes W.R. and McKean M.L. (1977). *Biochemistry of steroids and other isopentenoids*, University Park Press, Baltimore, pp. 412-420.
124. Novaković M., Stevanović S., Gorjanović S., Jovanović P., Tešević V., Janković M., Sužnjević D. (2010). Changes of hydrogen peroxide and radical-scavenging activity of raspberry during osmotic, convective, and freeze-drying. *Journal of Food Science* 76(4):663–668.
125. Nyam K.L., Tan C.P., Lai O.M., Long K., Che Man Y.B. (2009). Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. *LWT - Food Science and Technology* 42 : 1396–1403.
126. Karleskind A. (1996). *Oils and fats Manual: A comprehensive Treatise. Properties, Production and Applications*. Intercept Ltd, Andover.
127. O'Keefe S.F., Wiley V.A., Knauft D.A. (1993). Comparison of oxidative stability of high- and normal-oleic peanut Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70 : 489 – 493 .
128. Okuyama H. (2001). High *n*-6 to *n*-3 ratio of dietary fatty acids rather than serum cholesterol as a major risk factor for coronary heart disease. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103 : 418–422.
129. Orzolek M., George D., Greaser L., Harper J.K. (2000). *Pumpkin Production. Agricultural Alternatives*. Penn State Cooperative Extension.



130. Parry J., Hao Z., Luther M., Su L., Zhou K., Yu L. (2006). Characterization of cold-pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin and milk thistle seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (10) : 847–854.
131. Pićurić-Jovanović K., Milovanović M. (2005). Autooksidacija lipida i antioksidanti flore Srbije, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun.
132. Pietta P.G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of Natural Products* 63 : 1035–1042.
133. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. (2000). Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80: 939-966.
134. Piperno D.R. and Stothert K.E. (2003). Phytolith evidence for early holocene Cucurbita domestication in southwest Ecuador. *Science* 299: 1054–1057.
135. Pleh M., Kolak I., Dubravec K.D., and Satovic Z. (1998). Sjemenarstvo bundeva. [Squash seed production]. *Sjemenarstvo* 15 (1-2): 43-75.
136. Pokorny J., Dobiasova S., Davidek J. (1985). 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: 163-173.
137. Pokorny J. (1987). Major factor affecting the autoxidation of lipids. In Chan H. W. S. (Ed.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids*, Academic Press, pp. 141-207.
138. Pokorny J. and Parkányiová J. (2005). Lipids with antioxidant properties. In Akoh, C.C. and Lai, O-M (Eds.), *Healthful Lipids*, AOCS Press., pp. 273-300.
139. Pollak D.J. (1953). Reduction of blood cholesterol in man. *Circulation* 7 : 702-706.
140. Pongracz G., Weiser H., Matzinger D. (1995). Tocopherol-Antioxidantien der Natur. *European Journal of Lipid Science and Technology* 97: 90–104
141. Popović, M. (2000). Lubenica, dinja, muskatna tikva. Mala poljoprivredna biblioteka, Nolit.



142. Porter L.J. (1989). Tannins. In Harborne J. B. (Ed.), *Methods in plant biochemistry. Plant phenolics*, Vol. 1., Academic Press, pp. 389–419.
143. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestivo biljno ulje i masti, margarine i druge namaze, majonez i srodne proizvode, *Službeni list SCG*, 23/2006.
144. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestivo maslinovo ulje i jestivo ulje komine masline, *Službeni list SRJ*, 54/1999.
145. Pribiš V. (1980). Specijalistički rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
146. Prior R.L., Wu X. L., Schaich K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 : 4290–4302
147. Przybylski R., Lee Y.C., Eskin N.A.M. (1998). Antioxidant and radical-scavenging activities of buckwheat seed components. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 : 1595-1601.
148. Rac M. (1964). Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja i masti, Beograd.
149. Radočaj O., Dimić E., Diosady L.L., Vujasinović V. (2011). Optimizing the texture attributes of a fat-based spread using instrumental measurements. *Journal of Texture Studies* 42: 394-403.
150. Rafalowski R., Zegarska Z., Kuncewicz A., Borejszo Z. (2008). Fatty acid composition, tocopherols and β -carotene content in Polish commercial vegetable oils. *Pakistan Journal of Nutrition* 7(2): 278-282.
151. Rao A. V. and Janezic S. A. (1992). The role of dietary phytosterols in colon carcinogenesis. *Nutrition and Cancer* 18 : 43-52.
152. Reiterer E. and Reiterer R. (1994). *Kurbis: von den Fruchten, den Kernen und ihrem Öl. (Pumpkins: of the Fruits, their Seeds and their Oil)*. Verlag Brandstatter, Vienna.
153. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. (1996). Structure–antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine* 20 : 933–956.
154. Robards K., Prenzler P.D., Tucker G., Swatsitang P., Glover W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry* 66 : 401–436.
155. Robinson R.G. (1975). Amino acid composition of sunflower and pumpkin seeds. *Agronomy Journal* 61: 541–544.



156. Romanić R., Dimić E., Vujašinović V., Novaković I. (2008). Ulje semena tikve golice – hladno presovano ili devičansko? 49. Savetovanje industrije ulja, "Proizvodnja i prerada uljarica", *Zbornik radova*, pp 157-164, Herceg Novi.
157. Rubba P. and Iannuzzi A. (2001). *N-3 to n-6 fatty acids for managing hyperlipidemia, diabetes, hypertension and atherosclerosis: Is there evidence?* *European Journal of Lipid Science and Technology* 103 : 407–418.
158. Sabo A., Berenji J., Kisgeci J. (2000). Oil pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) as a medicinal plant. 1st Conference on Medicinal and Aromatic Plants of South east European Countries, *Proceedings*, pp 44, Aranjelovac.
159. Sabo A., Berenji J., Stojkov J., Bogdanovic J. (1999). Pharmacodynamic effect of pumpkin seed oil (*Oleum cucurbitae pepo*) in patients with adenoma prostate. 2nd European Congress of Pharmacology, *Proceedings*, pp 130, Budapest.
160. Samman S., Lyons Wall P.M., Cook N.C. (1998). Flavonoids and coronary heart disease: Dietary perspectives. In Rice-Evans C.A. and Packer L. (Eds.), *Flavonoids in health and disease*, Marcel Dekker, pp. 469–482.
161. Schilcher H. (1996). Stärkung der Blasenfunktion durch Kürbiskerne? *Medizinische Monatsschrift für Pharmazeuten* 19(6):178-179.
162. Schilcher H., Dunzendorfer U., F. Ascali (1987). Delta-7-sterole, das prostatotrope Wirkprinzip in Kürbissamen? *Der Urologe B* 27 : 316–319.
163. Schoefs B. (2002). Properties of the pigments and methods of analysis. *Trends in Food Science & Technology* 13 : 361–371.
164. Schuler P. (1990). Natural antioxidants exploited commercially. In Hudson B.F. (Ed.) *Food Antioxidants*, Elsevier Science, pp. 99 -105.
165. Schuster W., Zipse W., Marquard R. (1983). The Influence of Genotype and Growing Location on several Substances of Seeds of the pumpkin (*Cucurbita pepo* L.). *European Journal of Lipid Science and Technology* 85 : 56–64.
166. Seely G. R. (1966). The structure and chemistry of functional groups. In Vernon L. P. and Seely G. R. (Ed.'s), *The chlorophylls*, Academic Press, pp. 77–109.



167. Seeram N.P. and Nair M.G. (2002). Inhibition of lipid peroxidation and structure–activity related studies of the dietary constituents anthocyanins, anthocyanidins, and catechins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 : 5308–5312.
168. Sener B., Orhan I., Ozcelik B., Kartal M., Aslan S., Ozbilen G. (2007). Antimicrobial and antiviral activities of two seed oil samples of *Cucurbita pepo* L. and their fatty acid analysis. *Natural Product Communications* 2 (4) : 395-398.
169. Shahidi F. and Shukla V. K. S. (1996). Nontriacylglycerol constituents of fats and oils. *Inform* 7 : 1227–1232.
170. Shen N., Fehr W., Johnson L., White P. (1997). Oxidative stability of soybean oils with elevated palmitate and reduced linolenate contents. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74 : 299 -302.
171. Siegmund B. and Murkovic M. (2004). Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: volatile compounds). *Food Chemistry* 84 : 367–374.
172. Siger A., Kalucka-Nogala M., Szczapa-Lampart E. (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *Journal of Food Lipids* 15 : 137-149.
173. Šobajić S. (2003a). Lipidi sa povoljnim zdravstvenim efektima. *Hrana i ishrana* 44 : 76-81.
174. Šobajić S. (2003b). Uloga, zdravstveni značaj i dijetarni izvori omega-3 masnih kiselina. *Hrana i ishrana* 43 : 102-107.
175. Spranger M.I.M. (1993). Phenolic compounds. In: Doneche B. (Ed.), *Les acquisitions recentes en chromatographic du Vin*, Institut d Oenologie. Universitet de Bordeaux, pp. 87-99.
176. StatSoft, Inc.: STATISTICA (data analysis software system) version 7.1. (2005), www.statsoft.com
177. Stevenson D. G., Eller, L., Wang J., Jane L., Wang T., Inglett G. E. (2007). Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (10): 4005-4013.
178. Sultana R.S. and Bari M.A. (2003). Effect of different plant growth regulators on direct regeneration of watermelon (*Citrulus lanatus* Thumb.). *Journal of Plant Tissue Culture and Biotechnology* 13 : 173-177.



179. Suturović Z. J. and Marjanovic N. J. (1998). Chronopotentiometric study of tocopherols in vegetable oils. *Electroanalysis* 11 : 207–209.
180. Szterk A., Roszko M., Sosinska E., Derewiaka D., Lewicki P. P. (2010). Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87: 637–645.
181. Tai P.T., Pokorny J., Janicek G. (1974). Kinetics of the oxidative browning. *European Journal of Lipid Science and Technology* 156: 257-262,
182. Teppner H. (2000). *Cucurbita pepo* L. (Cucurbitaceae)—history, seed, coat types, thin coated seeds and their genetics. *Phyton* 40:1–42.
183. Teppner H. (2004). Notes on *Lagenaria* and *Cucurbita* (Cucurbitaceae) – Review and new contribution. *Phyton* 44: 245–308.
184. Tsaknis J., Lalas S., Lazos E.S. (1997). Characterization of crude and purified pumpkin seed oil. *Grasas y Aceites* 48 (5) : 267-272.
185. Tschermak-Seysenegg E. (1934). Der Kürbis mit schalenlosen Samen, eine beachtenswerte Ölfrüchte. *Wiener Landwirtschaftliche Zeitung* 84: 41-42, 48-49.
186. Tuberoso C.I.G., Kowalczyk A., Sarritzu E., Cabras P. (2007). Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. *Food Chemistry* 103:1494–1501.
187. Turkulov J., Dimić E., Karlović Đ., Vukša V. (1998). Effect of hydrothermal treatment on the quality of nonrefined edible sunflower oil. In Koseoglu S.S., Rhee K.C. and Wilson R.F. (Eds.), *Emerging Technologies, Current Practices, Quality control, Technology Transfer and Environmental Issues*, AOCS Press, pp. 185-187.
188. Uri N. (1961). Physico-Chemical Aspects of Autoxidation. In Lundberg W.O. (Ed.), *Autoxidation and Antioxidants*, Interscience, pp. 55-106.
189. Usuki R., Suzuki T., Endo Y., Kaneda T. (1984),. Residual amount of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 : 785-790.
190. van Acker S.A.B.E., van den Berg D.-J., Tromp M.N.J.L., Griffioen D.H., van Bennekom W.P., van der Vijgh W.J.F. (1996). Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radical Biology & Medicine* 20: 331–342 .



191. van Poppel G. and Goldbohm R.A. (1995). Epidemiologic evidence for beta carotene and cancer prevention. *The American Journal of Clinical Nutrition* 62: 1393S-1402S .
192. Vance D.E. and Vance J.E. Biochemistry of Lipids, Lipoproteins and Membranes. (4th Edition). (2002). Elsevier Inc., pp. 55-78.
193. Vance J.E. (2008). Phosphatidylserine and phosphatidylethanolamine in mammalian cells: two metabolically related aminophospholipids. *Journal of Lipid Research* 49: 1377-1387.
194. Verleyen T. (2002). Stability of minor components during vegetable oil refining. Doctoral thesis. Ghent University, Belgium.
195. Viljanen K., Sundberg S., Ohshims T., Heinonen M. (2002). Carotenoides as antioxidants to prevent photooxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104: 353-359.
196. von Boguslawski E. (1953). Olkurbis (*Cucurbita pepo* L.). In: Handbuch der Landwirtschaft, Roemer T., Scheibe A., Schmid, J. and Woermann E. (Eds.), Parey, pp. 370-374.
197. Vujasinović V., Đilas S., Dimić E., Romanić R., Takači A. (2010a). Shelf life of cold – pressed pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil obtained with a screw press. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87: 1497–1505.
198. Vujasinović V., Dimić E., Romanić R., Takači A., Nikolovski Z., Šarac V. (2010b). Uticaj termičke obrade na oksidativnu stabilnost devičanskog ulja semena tikve. *Uljarstvo* 41(1-2): 57-60.
199. Vukša V., Dimić E., Dimić V. (2003). Characteristics of cold pressed pumpkin seed oil. 9th Symposium: Vitamine und Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier, *Proceedings*, pp 493-496, Jena/Thüringen.
200. Wagner C. (1997). Steirisches Kurbiskernöl. Pichler Verlag, Vienna.
201. Walling C. (1957). Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, Inc. pp 1-10.
202. Wanasundara U.N. and Shahidi F. (1998). Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chemistry* 63 (3) : 335-342.
203. Wang X. and Quinn P.J. (1999). Vitamin E and its function in membranes. *Progress in Lipid Research* 38 : 309-336.



204. Wendel A., Kirk R.E., Othmer D.F. (1995). Encyclopedia of Chemical Technology. (4th ed.). vol. 15, John Wiley and Sons, Inc. pp. 197-201.
205. Wentzel C. (1987). Recent Studies on the Fatty Acid Composition of Styrian Pumpkin Seed Oils. *Ernährung/Nutrition* 11: 752–755.
206. Wentzel T., Prettner E., Schweiger K., Wagner F. S. (2002). An improved method to discover adulteration of Styrian pumpkin seed oil. *Journal of Biochemical Biophysical Methods* 53: 193–202.
207. Whitaker T.W. and Davis G.N. (1962). Cucurbits botany, cultivation and utilization, Interscience Publishers, New York.
208. Willner T., Jeß U. and Weber K. (1997). Einfluß der Proceßparameter auf die Tocopherolbilanz bei der Gewinnung von pflanzlichen Ölen. *Fett/Lipid* 99: 138–147.
209. Winkler J. (2000). The origin and breeding of hull-less seed Styrian oil-pumpkin varieties in Austria. *Cucurbit Genetics Cooperative* 23: 101–104.
210. Wyszeccki G. and Stiles W.S. (1987). Colour science, John Wiley & Sons Inc.
211. Younis Y.M.H., Ghirmayb S., Al-Shihryc S.S. (2000). African *Cucurbita pepo* L.: properties of seed and variability in fatty acid composition of seed oil. *Phytochemistry* 54: 71-75 .
212. <http://agalternatives.psu.edu/crops/pumpkin/pumpkin.pdf>
213. <http://www.pumpkinnook.com/giants/giantpumpkins.html>

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET****KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA
INFORMACIJA**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Mr Biljana B. Rabrenović, dipl. inž. tehnologije
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Dr Etelka Dimić, redovni profesor Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu
Naslov rada: NR	UTICAJ FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA SEMENA ULJANE TIKVE (<i>Cucurbita pepo</i> L.) NA KVALITET I NUTRITIVNA SVOJSTVA HLADNO PRESOVANOG ULJA
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2011.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 6 Strana: 157 Literaturnih citata: 211 Tabela: 37 Slika: 38 Priloga: -
Naučna oblast: NO	Prehrambena tehnologija
Naučna disciplina: ND	Tehnologija biljnih ulja i masti



Predmetna odrednica, ključne reci: PO	Hladno presovanje, ulje semena uljane tikve, fizičko-hemijske karakteristike, nutritivna vrednost, senzorna svojstva, antioksidativni potencijal, oksidativna stabilnost
UDK:	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Republika Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>Hladno presovano ulje semena uljane tikve je proizvod specifičan za Srbiju, za razliku od zemalja u regionu koje imaju dugu tradiciju proizvodnje devičanskog tikvinog ulja.</p> <p>Tokom postupka hladnog presovanja sirovog-osušenog semena uljane tikve na pužnoj presi temperatura izdvojenog ulja ne prelazi 50 °C, što se odražava na fizičko-hemijske, nutritivne i senzorne karakteristike kao i na oksidativnu stabilnost i antioksidativni potencijal ovog ulja.</p> <p>U cilju što bolje karakterizacije ovog proizvoda na našem tržištu, ispitan je kvalitet hladno presovanog tikvinog ulja poreklom iz semena više različitih slobodnooplodnih sorti i F1 hibrida, golosemenih i uljanih tikvi sa ljuskom, koje uspevaju u našoj zemlji.</p> <p>Hladno presovano ulje semena tikve odlikuju specifične senzorne karakteristike: pored izuzetno blage arome, mirisa na sirovo seme tikve i ukusa koji podseća na meso tikve, ovo ulje se posebno izdvaja po boji koja je kod ispitivanog ulja bila svetlo-smedja do crvenkasta. Prema senzornim karakteristikama (naročito boji) izdvojili su se uzorci ulja poreklom iz semena austrijskih hibrida. Na osnovu sastava masnih kiselina ovo ulje pripada olinsko-linolnom tipu, što ga svrstava u nutritivno veoma vredna biljna ulja, čemu doprinosi i visok sadržaj gama-tokoferola, koji je dominantan u tikvinom ulju. Određivanje sastava i sadržaja sterola je posebno bilo značajno kada je u pitanju hladno presovano tikvino ulje s obzirom da nema literaturnih podataka na tu temu. U ispitivanim uzorcima su bili dominantni delta-7 steroli, a određen je i izuzetno visok sadržaj skvalena, koji ima veoma važnu biološku funkciju. Ispitivano ulje je posedovalo dobar antiradikalni potencijal, koji je bio u snažnoj linearnoj zavisnosti sa sadržajem fenolnih materija. Ulje dobijeno ekstrakcijom iz pogače, koja je zaostala nakon hladnog presovanja</p>



	semena, posedovalo je veći antiradikalni potencijal u odnosu na hladno presovano što je rezultat sadržaja fenolnih materija u većem procentu i nešto nižeg sadržaja tokoferola u odnosu na hladno presovano ulje.
Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: DP	19.06.2009.
Datum odbrane: DO	2011. godina
Članovi komisije: (Naučni stepen/Ime i prezime/Zvanje/Fakultet) KO	Predsednik: Dr Sonja Dilas, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu Član (mentor): Dr Etelka Dimić, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu Član: Dr Janoš Berenji, redovni profesor Fakulteta za biofarming u Bačkoj Topoli, Univerzitet Megatrend u Beogradu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY****KEY WORD
DOCUMENTATION**

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph. D. thesis
Author: AU	Biljana B. Rabrenovic, M. Sc.
Mentor: MN	Etelka Dimić, Ph. D., Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad, University of Novi Sad
Title: TI	INFLUENCE OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF PUMKIN SEED (<i>Cucurbita pepo</i> L.) ON THE QUALITY AND NUTRITIVE VALUE OF COLD PRESSED OIL
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian (Latin)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2011.
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia



Physical description: PD	Chapters: 6 Pages: 157 References: 211 Tables: 37 Figures: 38 Supplements: -
Scientific field SF	Food Technology
Scientific discipline SD	Technology of oils and fats
Subject, Key words SKW	Cold pressing, pumpkin seed oil, physico-chemical characteristics, nutritive value, sensorial properties, antiradical activity, oxidative stability
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	<p>Cold-pressed pumpkin oil is a product specific to Serbia, given that other countries in the region traditionally produce virgin pumpkin oil. In the process of cold pressing raw-dried pumpkin seeds by screw press, the temperature of extracted oil does not exceed 50°C, which affects physical, chemical, nutritional and sensory characteristics of this oil, as well as its oxidative stability and antiradical capacity.</p> <p>For the purpose of more precise characterization of this product in the domestic market, the quality of cold pressed oil from seeds of many free breeding varieties and F1 hybrids – of both naked and husk seed pumpkins being grown in our country – was examined.</p> <p>Specific sensorial properties: light brown to reddish color, mild aroma, a smell similar to that of raw pumpkin seeds and a taste resembling that of pumpkin pulp are characteristic for this oil. As for sensory characteristics, the samples of oil from Austrian hybrid seeds, stood out. On the basis of fatty acid content, this oil belongs to the oleic-linoleic type, meaning it is a highly nutritional vegetable oil, which is also due to high levels of dominant gamma-tocopherol.</p>



	<p>Determination of the types and content of sterols was particularly important, given that there are no data specific to cold-pressed pumpkin oil in the literature. Delta-7 sterols are the most dominant sterols in examined oil samples and also very high content of squalene was found, which a compound with an important biological function is. The oil has an excellent antiradical capacity, showing a strong linear correlation with the amounts of phenolic compounds. Oil extracted from the cake, left over after the cold pressing of pumpkin seeds, had greater antiradical capacity than the samples of cold pressed oil, due to higher percentage of phenolic compounds and a slightly lower content of tocopherols compared to cold pressed oil.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	19 th June 2009.
Defended: DE	2011.
Thesis Defend Board: DB	<p>President: Dr. Sonja Dilas, Full Prof., Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>Member (mentor): Dr. Etelka Dimić, Full Prof., Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Janoš Berenji, Full Prof., Faculty of Biofarming, Megatrend University Belgrade</p>