

Doktorska disertacija

**UTICAJ TERMIČKE OBRADNE NA NUTRITIVNU VREDNOST
I OKSIDATIVNU STABILNOST ULJA SEMENA
ULJANE TIKVE GOLICE *Cucurbita pepo* L.**

Mr Vesna B. Vujasinović

Mentor

Prof. dr Sonja Đilas

Novi Sad, 2011.

SADRŽAJ

	Strana
UVOD	6
PREGLED LITERATURE	8
ULJANA TIKVA	8
Poreklo uljane tikve i njena proizvodnja	8
Biologija tikve	9
Prinos uljane tikve	12
Sastav semena tikve	13
JESTIVA NERAFINISANA ULJA	15
Povratak odavno poznatog proizvoda	15
Jestiva nerafinisana ulja	16
Hladno presovano ulje semena tikve	17
Devičansko ulje semena tikve	18
TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE HLADNO PRESOVANOG I DEVIČANSKOG ULJA	19
Čišćenje semena	24
Ljuštenje semena	25
Mlevenje semena.....	25
Termička obrada mlevenog semena	26
Presovanje semena	26
<i>Pužne prese</i>	27
<i>Hidraulične prese</i>	28
Odvajanje taloga - mehaničkih nečistoća	29
SENZORSKA SVOJSTVA I SASTAV ULJA SEMENA TIKVE	30
Senzorska svojstva	30
Senzorska svojstva hladno presovanog i devičanskog ulja semena tikve	31
Metodologija instrumentalnog određivanja i vrednovanja boje	32
Sastav masnih kiselina semena i ulja	36
Fizičko-hemijske karakteristike ulja	38
BIOLOŠKI AKTIVNE KOMPONENTE ULJA SEMENA TIKVE	39
Vitamini	39
Pigmenti	43

Fenolna jedinjenja	43
Steroli	47
NUTRITIVNA I FARMAKOLOŠKA SVOJSTVA	
SEMENA I ULJA ULJANE TIKVE	48
Efekat snižavanja holesterola	49
Benigno uvećanje prostate (BHP)	49
KVARENJE I ODRŽIVOST ULJA	50
Kvarenje ulja i masti	50
Oksidacija ulja – lipidna peroksidacija	51
Faktori koji utiču na oksidaciju ulja i masti	55
Produkti oksidacije ulja i zdravlje	56
Održivost ulja	56
Određivanje stepena oksidacije ulja i masti	57
Određivanje održivosti ulja	58
Održivost ulja semena tikve	60
ZADATAK RADA	63
MATERIJAL I METODE RADA	64
MATERIJAL	64
Senzorski kvalitet, biološki aktivne komponente i oksidativna stabilnost hladno presovanih i devičanskih ulja tikve	64
Uticaj termičke obrade semena tikve golice na kvalitet devičanskog ulja	64
<i>Faktorski plan eksperimenata</i>	<i>67</i>
Senzorska svojstva i održivost hladno presovanog ulja semena tikve golice	69
METODE RADA	72
Određivanje senzorskog kvaliteta ulja	72
Senzorska analiza	72
Instrumentalno određivanje boje	73
Transparencija ulja	73
Određivanje hemijskog sastava i kvaliteta ulja	73
Sastav masnih kiselina	73
Kiselost ulja	74
Sadržaj ukupnih fosfolipida	74
Sadržaj i sastav tokoferola	75

<i>Sadržaj ukupnih tokoferola - spektrofotometrijska metoda</i>	75
<i>Sastav tokoferola – metoda HPLC</i>	75
Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja	77
Sadržaj ukupnih karotenoida	78
Određivanje oksidativnog stanja i održivosti ulja	78
Peroksidni broj	78
Anisidinski broj	78
Oksidativna vrednost	79
Antiradikalna aktivnost (antiradikalni kapacitet)	79
Oksidativna stabilnost – Rancimat test	80
Oksidativna stabilnost – Schaalov test	80
STATISTIČKA ANALIZA REZULTATA	81
REZULTATI I DISKUSIJA	82
SENZORSKI KVALITET, BIOLOŠKI AKTIVNE KOMPONENTE I OKSIDATIVNA STABILNOST HLADNO PRESOVANIH I DEVIČANSKIH ULJA SEMENA TIKVE	82
Senzorski kvalitet hladno presovanih i devičanskih ulja	82
Boja hladno presovanih i devičanskih ulja	86
Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanih i devičanskih ulja	90
<i>Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanih ulja</i>	90
<i>Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida devičanskih ulja</i>	94
Biološki aktivne komponente hladno presovanih i devičanskih ulja	97
Sastav masnih kiselina	97
Sadržaj ukupnih fosfolipida hladno presovanih i devičanskih ulja	100
Sadržaj ukupnih tokoferola hladno presovanih i devičanskih ulja	102
Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja hladno presovanih i devičanskih ulja	103
Oksidativni status i oksidativna stabilnost hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve	107
Oksidativni status ulja	107
Oksidativna stabilnost ulja	110

UTICAJA TERMIČKE OBRADNE SEMENA NA KVALITATIVNA SVOJSTVA I OKSIDATIVNU STABILNOST DEVIČANSKOG ULJA TIKVE	114
Uticaj termičke obrade semena na aromu devičanskog ulja tikve	114
Uticaj termičke obrade semena na kiselinski broj devičanskog ulja tikve	116
Uticaj termičke obrade semena na peroksidni broj devičanskog ulja tikve	118
Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih fosfolipida devičanskog ulja tikve	121
Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja devičanskog ulja tikve	123
Uticaj termičke obrade semena na sadržaj i sastav tokoferola devičanskog ulja tikve	125
Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih karotenoida devičanskog ulja tikve	130
Uticaj termičke obrade semena na indukcionni period devičanskog ulja tikve	132
DEFINISANJE SENZORSKIH SVOJSTAVA ODRŽIVOSTI HLADNO PRESOVANOG ULJA SEMENA TIKVE GOLICE	137
ZAKLJUČAK	148
LITERATURA	154

UVOD

Razvojem svesti kod ljudi o zdravom načinu života i potrebi da konzumiraju hranu sa pozitivnim efektom na zdravlje, tj. hranu bogatu zaštitnim komponentama, permanentno se unapređuje i proces proizvodnje ulja. U skladu s tim, pojavila se potreba za proizvodnjom jestivih nerafinisanih ulja, kako bi se sačuvale i zaštitile njihove prirodne i visokovredne komponente.

Tokom poslednjih decenija potrošači su, takođe, postali svesni da su biljna ulja važan sastojak kvalitetne ishrane, zbog promovisanja zdravstvenih efekata esencijalnih masnih kiselina i benefita minornih komponenata, kao što su tokoferoli, steroli, fenolna jedinjenja, skvalen, karotenoidi i dr. Iako su jestiva ulja bogat izvor masnih kiselina i bioaktivnih sastojaka, obrada i rafinacija prouzrokuju gubitke u hranljivoj vrednosti ulja. Iz tih razloga sve se više traže neprerađena, tzv. hladno presovana, popularno nazvana hladno ceđena ulja.

Da bi jestiva nerafinisana ulja sačuvala svoja specifična svojstva karakteristična za sirovinu, proizvode se po specijalnoj tehnologiji u malim pogonima, tzv. mini uljarama, na uređajima malog ili srednjeg kapaciteta preradom sirovine iz regionalnog okruženja. To podrazumeva dobijanje ulja iz semena isključivo mehaničkim ceđenjem. Po završenom presovanju ulja se dodatno prečišćavaju filtracijom ili sedimentacijom, dok naknadno poboljšanje kvaliteta ulja primenom procesa rafinacije nije dozvoljeno.

Zahvaljujući vrsti sirovine, načinu izdvajanja i odsustvu rafinacije, u ulju su sačuvani veoma bitni konstitutivni elementi, te se jestiva nerafinisana ulja znatno razlikuju od rafiniranih po izgledu, boji, aromi (mirisu, ukusu), hemijskom sastavu, nutritivnoj vrednosti i održivosti. Nutritivna vrednost ovih ulja može biti veoma visoka, zbog prisustva ω -3 i ω -6 masnih kiselina, kao i drugih esencijalnih masnih kiselina, zatim povoljnog odnosa ω -3 i ω -6 masnih kiselina, visokog sadržaja antioksidanasa i sl. Većina ih se prodaje u manjim pakovanjima, modernog dizajna, sa etiketama koje ističu blagotvorno delovanje na zdravlje ljudi i imaju znatno višu cenu. Veoma su atraktivna za potrošače koji tragaju za novim ukusima u funkciji zdravstveno bezbedne hrane i ruše tradicionalne dogme o ulju kao proizvodu. Zbog svoje visoke cene, ova ulja su podložna falsifikovanju sa mnogo jeftinijim rafiniranim biljnim uljima. Iz tih razloga potpuna karakterizacija pojedinih vrsta hladno presovanih ulja se pojavila kao velika potreba.

Interesovanje potrošača za povezanost ishrane i zdravlja značajno je povećano krajem 20. veka, a samim tim i potražnja sa funkcionalnom hranom koja, pored zadovoljenja

energetskih potreba i unosa neophodnih nutrijenata, obezbeđuje prevenciju određenih bolesti. Jedno od specijalnih jestivih ulja koje se proizvodi isključivo mehaničkim postupkom i koje se može uvrstiti u grupu funkcionalnih prehrambenih proizvoda je ulje semena tikve. Ovo ulje je veoma atraktivno za potrošače, pre svega zbog svoje karakteristične arome, visoke nutritivne vrednosti i dokazanog blagotvornog delovanja na zdravlje. Kako seme tako i ulje uljane tikve imaju veliku biološku i nutritivnu vrednost, te predstavljaju važnu namirnicu na trpezi pobornika pravilne i zdrave ishrane. Zbog velikog sadržaja raznih bioaktivnih sastojaka, veliku su primenu našli i u farmaceutskoj industriji. Najčešće se koriste kao preventiva u cilju sprečavanja ili pak ublažavanja bolesti prostate i kardiovaskularnog sistema.

Na našim prostorima u dosadašnjoj praksi se proizvodilo uglavnom hladno ceđeno tikvino ulje, koje se dobija presovanjem osušenog semena na pužnoj presi. Međutim, u poslednje vreme se pojavio interes i za proizvodnju devičanskog tikvinog ulja, gde se u tehnološkom procesu proizvodnje mora primeniti i termička obrada semena pre presovanja. Uticaj ove obrade je od velikog značaja na sveobuhvatni kvalitet ulja. Dakle, zahvaljujući različitim tehnologijama, iz semena tikve se mogu dobiti „dve vrste ulja“ koja se bitno razlikuju po pojedinim kvalitativnim svojstvima. Međutim, po kojim karakteristikama se ova ulja međusobno najviše razlikuju i u kojoj meri se to odražava na njihovu nutritivnu vrednost i održivost do sada još nije ispitivano. Nažalost, ni Pravilnikom o kvalitetu jestivih ulja nisu jasno definisane kvalitativne razlike u zavisnosti od načina dobijanja ulja, a nedostaju čak i određeni pokazatelji za identifikaciju ovih ulja.

U skladu sa napred navedenim istraživanja u okviru ove disertacije su obuhvatila sledeće faze:

- *Karakterizacija senzorsko-nutritivnog kvaliteta i oksidativne stabilnosti hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve*
- *Ispitivanje uticaja termičke obrade semena tikve golice na kvalitet, nutritivnu vrednost i oksidativnu stabilnost devičanskog ulja i*
- *Definisanje senzorskih svojstava i održivosti hladno presovanog ulja semena tikve golice*

PREGLED LITERATURE

ULJANA TIKVA

Poreklo uljane tikve i njena proizvodnja

Tikva je bila uzgajana još od najranijeg perioda čovečanstva, o čemu svedoče arheološka nalazišta u Meksiku, severnoj Americi i istočnoj Aziji (Brücher, 1989). Pojam tikva je opšti naziv za različite biljne vrste koje pripadaju porodici Cucurbitaceae. Savremena filogenetska istraživanja su otkrila da je zajednički predak za sve današnje *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* varijetete najverovatnije iz južnog Meksika (Sanjur i sar., 2002). Donešena je u Evropu u post-Kolumbijskoj eri, i danas se uzgaja kao hrana i koristi u dekorativne svrhe u skoro svim toplim i umerenim delovima Zemlje. Jestivo ulje se proizvodi iz semena različitih *Cucurbita pepo* vrsta u jugoistočnoj Evropi, nekoliko afričkih zemalja i u Kini (Fruhwirt i Hermetter, 2007).

Uljana tikva, *Cucurbita pepo* L., je forma obične tikve gajena za zrno bogato uljem. Na naša područja tikva je, najverovatnije, dospela iz Male Azije preko Grčke (Whitaker i Bemis, 1975; Berénji i Karlovits, 1995). Poreklom iz „Novog sveta“ *Cucurbita* spp. su poznate u Evropi od početka 16-og veka, a po shvatanjima potrošača tikvino ulje je dobilo status „zdravog ulja“ (Janick i Paris, 2006).

Sve do Prvog svetskog rata seme tikve je kod nas bilo važna sirovina za dobijanje ulja. Uglavnom je gajena kao međuusev u kukuruzu. Zreli i neoštećeni plodovi čuvani su do duboko u zimu. Prema potrebi za stočnom hranom, meso ploda tikve je nakon vađenja semena služilo za ishranu životinja, uglavnom svinja. Seme tikve se sušilo i skupljalo u cilju kasnijeg ceđenja ulja. Prerada je bila organizovana na lokalnom nivou, pomoću malih prešaona tzv. „mlinova“ na osnovu zamene semena (Rac, 1964; Štrucelj, 1981; Karlović i Andrić, 1996).

Prema podacima Štrucelj (1981), u periodu 1968–1977. godine u Srbiji je bilo godišnje zasejano kao međuusev 342424 ha, a 1978. godine 252704 ha tikava. U narednim godinama zasađene površine su se rapidno smanjivale zbog uvođenja novih hibrida kukuruza gajenih u gustom sklopu, kao i zbog upotrebe herbicida za suzbijanje korova u kukuruzu. Od 1980.

godine i kod nas je započet uzgoj uljane tikve u čistom usevu radi proizvodnje semena (Karlović i Andrić, 1996).

Danas se uljana tikva gaji isključivo u čistom usevu. Gajenje uljane tikve ima poseban značaj kod povećanja udela tzv. „alternativnih kultura“ u poljoprivrednoj proizvodnji, i dobijanje proizvoda mnogo atraktivnijih na tržištu poljoprivrednih proizvoda (Sabadoš i sar., 2003).

Proizvodnja uljane tikve u našoj zemlji je u ekspanziji (Sabadoš i sar., 2004). Postoje i mašine kojima se primarna prerada uljane tikve (skidanje plodova, izdvajanje, pranje i sušenje semena) u celosti može mehanizovati, što je doprinelo da se ova kultura ponovo gaji na većim površinama (Berenji, 1999; Berenji, 2007).

Biologija tikve

Tikva, *Cucurbita pepo*, u filogenetskom sistemu biljaka spada u razdeo Magnoliophyta, klasu Magnoliopsida (podklasu Rosidae), u red Cucurbitales i familiju Cucurbitaceae. Familija tikava Cucurbitaceae obuhvata oko 20 vrsta, a od toga je gajeno 5 vrsta (Karlović i Andrić, 1996; Lelley i sar., 2009):

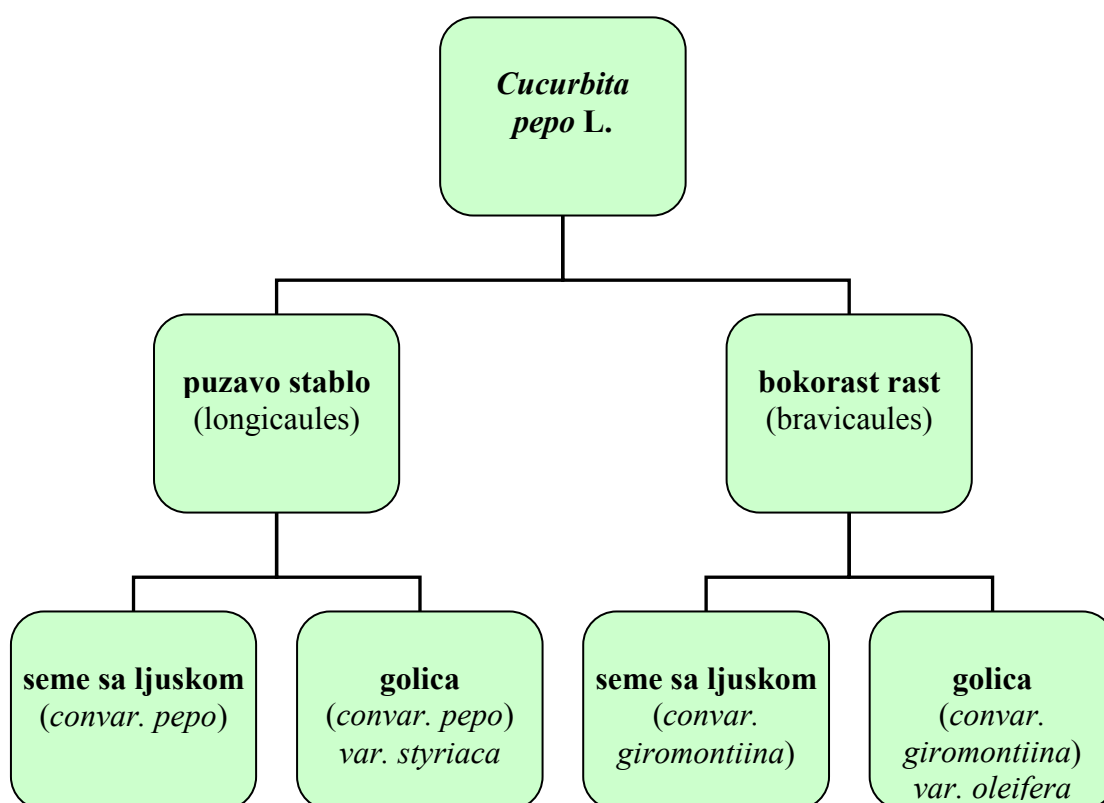
1. *C. pepo* L. – obična ili jednostavna tikva;
 - a. *C. pepo* L. spp. pepo,
 - b. *C. pepo* L. spp. ovifera, var. ovifera var. ozarkana var texana,
 - c. *C. pepo* L. spp. fraterna
2. *C. maxima* Duch ex Lam – bundeva;
3. *C. moschata* Duch ex Lam, Duch ex Poir – muskatna tikva;
4. *C. ficifolia* Bouche – smokvolisna tikva;
5. *C. mixeta* Pang – (u Evropi je nema).

Sve vrste sadrže u semenu ulje i proteine, ali je za dobijanje ulja najpogodnije seme vrste *Cucurbita pepo* L. (Karlović i Andrić, 1996), slika 1.

Obična tikva ili *Cucurbita pepo* L. je jednogodišnja biljka koja se prema botaničkoj sistematici na osnovu habitusa biljke i izgledu semena deli na način kao što je prikazano na slici 2 (Grebensčikov, 1950).



Slika 1. Izgled ploda uljane tikve *Cucurbita pepo* L.



Slika 2. Botanička sistematizacija obične tikve *Cucurbita pepo* L.

Pljosnato jezgro semena tikve je zaštićeno ljuskom. U zavisnosti od strukture i udela celuloze u ljusci, postoje dve vrste semena: *seme sa ljuskom* i *seme bez ljuske* – *golica*, slika

3. Kod semena golice umesto čvrste, bele celulozne ljuske na jezgro prijanja tanka opna tamnozeleno boje, usled čega se stiče utisak da je seme bez ljuske. Oba tipa semena koriste se za dobijanje ulja, međutim, u tom cilju je pogodnije seme golice, jer daje veći prinos ulja i pogaču boljeg kvaliteta (Dimić, 2005; Szabó i sar., 2006).



Slika 3. Izgled semena tikve sa ljuskom i semena golice

Oplemenjivanjem uljane tikve kod nas se bave istraživači sa Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu. Zahvaljujući njihovom zalaganju i uspesima, sorte stranog porekla su skoro zamenjene domaćim sortama, kao što su: uljana tikva sa ljuskom bele boje – OLIVIJA i uljana tikva golica – OLINKA, koje imaju veći sadržaj oleinske kiseline. Ove sorte imaju veoma razvijen korenov sistem i dobro tolerišu kraće sušne periode. Uljana tikva sa ljuskom – OLIVIJA pripada puzavom, a uljana tikva golica – OLINKA polubokorastom tipu rasta stabla. Karakterističan oblik zrelog ploda tikve je loptast sa masom 5-8 kg. U povoljnim uslovima spoljne sredine formiraju dva-tri, pa i više plodova. Obe sorte imaju visok prinos svežeg ploda (50-60 t/ha) i prosečan prinos suvog zrna (500-800 kg/ha), a sadržaj ulja u jezgru se kreće od 45 do 48%. Dužina vegetacije je 120-140 dana. Od 100 kg vlažnog dobija se 47-53 kg osušenog semena (Berenji, 1999; www.ifvcns.co.rs). Sadašnje površine pod uljanom tikvom golicom kod nas iznose oko 2-3000 ha sa tendencijom rasta (Berenji, 2010).

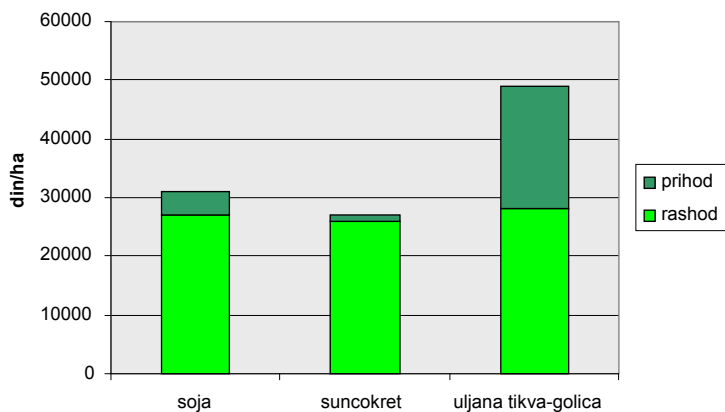
U severo-istočnoj provinciji Austrije, u Štajerskoj, gaji se jedna veoma poznata vrsta uljane tikve, *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca*, koja se pojavila u prvoj polovini 19-og veka u ovoj oblasti (Fruhworth i Hermetter, 2007). Ova specijalna sorta tikve je nastala slučajnom prirodnom mutacijom koja je dovela do značajnih morfoloških izmena u građi semena. Mutacija, koja je posledica jednog recesivnog gena, dovela je do toga da se formira veoma tanka spoljašnja ljuska (semenke su gole tj., bez ljuske), što je u mnogome olakšalo proizvodnju ovog regionalnog specijalnog ulja, dajući mu tamno zelenu boju. U semenki bez ljuske tokom sazrevanja epidermis propada i zajedno sa ostalim tkivima omotača semena,

koja sadrže smanjenu količinu lignina i celuloze, formiraju tanak papirni, gotovo providan omotač. Danas su proizvedeni mnogi varijeteti/hibridi od originalne štajerske uljane tikve sa ciljem da se poveća prinos semenki ili da se stvori rezistentnost na štetočine i/ili viruse (Loy, 2000; 2004; Bezold i sar., 2003). U Austriji je 2006 godine uljana tikva gajena na površini od 18151 ha sa prosečnim prinosom semena od 0,61 t/ha (Lelley i sar., 2009).

Od stranih komercijalnih sorti uljane tikve golice poznatije su „Slovenska golica“, austrijske sorte „Gleisdorfer Ölkürbis“ i „Weis 371“ (Karlović i Andrić, 1996), kao i mađarske sorte Kákai, Róbert, Szentesi futó i Szentesi olíva (Perédi i Balogh, 2005).

Prinos uljane tikve

Analiza finansijskog efekta proizvodnje uljane tikve golice izvršena je na području Sombora u 2002. godini upoređivanjem finansijskih pokazatelja proizvodnje sa sojom i suncokretom, slika 4. Rezultati pokazuju da je uz približno isto ulaganje u proizvodnju, dobit kod uljane tikve golice višestruko veća u odnosu na dobit koja je ostvarena proizvodnjom soje ili sunokreta na istom gazdinstvu (Sabadoš i sar., 2003).



Slika 4. Ekonomski efekat proizvodnje uljane tikve golice u poređenju sa sojom i suncokretom (Sabadoš i sar., 2003)

Teoretski posmatrano od 1000 kg/ha suvog zrna tikve golice može se dobiti oko 500 kg/ha ulja. U poređenju prinosa ulja uljane tikve sa drugim uljaricama, jasno je da taj prinos znatno zaostaje, npr. u poređenju sa našom tradicionalnom uljaricom – suncokretom. Imajući u vidu da se u malim pogonima za dobijanje tikvinog ulja postižu mala iskorišćenja (obično se od 100 kg zrna dobije od 37 do 45 l ulja), sa površine od jednog hektara može se računati

na oko 370 – 450 l ulja semena tikve. Međutim, manji prinos ulja je adekvatno kompenzovan znatno višom cenom tikvinog ulja u poređenju sa ostalim nerafinisanim uljima. U poređenju sa tikvinim, višu cenu postižu samo ulja masline ekstra kvaliteta i ponekad ulje pšeničnih klica (Karlović i sar., 2001).

Prosečan prinos značajno zavisi od vremenskih uslova, varirajući od oko 400 kg/ha (za vreme suše), do 1000 kg/ha pri optimalnim uslovima, uz prosečan prinos od 500-600 kg/ha. Za proizvodnju jedne litre ovog specijalnog ulja potrebno je u proseku oko 2.5 kg semena, što odgovara količini od 30-40 uljanih tikvi. Međutim, ove vrednosti u velikoj meri zavise od uslova gajenja kao i od vrste semena (Fruhworth i Hermetter, 2007).

Sastav semena tikve

Nutritivna i upotrebna vrednost semena uljane tikve (*Cucurbita* spp.) zasnovana je na visokom sadržaju proteina i na značajnom energetsom potencijalu zbog visokog sadržaja ulja. Prema Racu (1964) seme tikve sa ljuskom se sastoji od 24% ljuske i 76% jezgra, a osnovni hemijski sastav semena golice je sledeći, tabela 1.

Tabela 1. Sastav semena tikve golice (Rac, 1964)

Komponenta	Udeo (%)
Ulje	42,2 – 48,8
Proteini	32,45
Voda	5,7 – 7,4
Pepeo	3,58

U tabeli 2 navedeni su podaci karakteristični za osnovni hemijski sastav semena uljane tikve sa naših područja, a u tabeli 3 su date vrednosti kiselinskog i peroksidnog broja, najbitnijih pokazatelja kvaliteta ulja u semenu tikve.

Seme uljane tikve je bogato uljem, proteinima, biljnim vlaknima, vitaminima i mineralima. Prema literaturnim podacima sadržaj ulja u semenu tikve golice se kreće oko 40 do 50%, a sirovih proteina oko 35 do 45% (Peredi i Balogh, 2005; Mansour i sar., 1993a; Dimić i sar., 2003; El-Adawy i Taha, 2001). Prema podacima objavljenim od Lelleya i sar. (2009) u sastavu sirovih proteina semena tikve udeo albumina i globulina, najznačajnijih proteinskih frakcija, iznosi 59 %. Za sadržaj ulja različitih linija u oplemenjivanju, koje se

obično koriste za komercijalnu proizvodnju semena, isti autori navode podatak od $46,9 \pm 2,4$ % ($n=184$).

Tabela 2. Osnovni hemijski sastav semena uljane tikve

Komponenta	Seme (Karlović i Andrić, 1996)		Sorta	
	sa ljuskom	golica	Olivija (sa ljusk.) (Karlović i sar., 2001)	Olinka (golica) (Schuster i sar., 1983)
Ljuska (%)	15-39	-	24	-
Sadržaj ulja u semenu (% na SM)	33-40	42-51	35,3	42,6
Sadržaj ulja u jezgru (% na SM)	-	-	47,7	-
Sadržaj proteina u semenu (% tel quel)	26-30	30-33	37,2*	46,33

* računato na suhu materiju

Tabela 3. Kiselinski i peroksidni broj semena uljane tikve

Parametar kvaliteta	(Dimić, 2005)	(Nyam i sar., 2009)
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,72	1,6
Peroksidni broj (mmol/kg)	1,16	0,75

Od mineralnih materija tikvino seme je posebno bogato fosforom, 1020-1090 mg/kg, kalijumom, 896-982 mg/kg i magnezijumom, 483-510 mg/kg. Iako su prisutni u malim količinama, značajni su i kalcijum, gvožđe i bakar (Peredi i Balogh, 2005; El-Adawy i Taha, 2001). Po rezultatima Krefta i sar. (2002) seme tikve sadrži i selen u količini od 0,023-0,037 mg/kg i jod od 0,005-0,013 mg/kg. Osim navedenih, seme tikve je bogat izvor i vitamina grupe B: 6,9 mg/kg-B₁; 2,5 mg/kg- B₂; 4,6 mg/kg- B₆, kao i niacina 61,4 mg/kg (računato na suhu materiju) (Mansour i sar., 1993b).

Većina podataka koji se nalaze u literaturi, a odnose se na sastav semena uljane tikve, nisu praćeni detaljnim botaničkim opisom vrste/varijeteta koji je analiziran. Semenke bez ljuske štajerske uljane tikve imaju veći sadržaj ulja u poređenju sa ostalim *Cucurbita pepo* spp., sa sadržajem sirovog ulja od 41 do 59%, u zavisnosti od genetske varijabilnosti (Murkovic i sar., 1996).

Prema rezultatima Younisa i sar. (2000) sadržaj ulja u semenu tikve (*Cucurbita pepo* L.) gajene u Africi se kretao od 22 do 35%, pri čemu su autori ustanovili i značajan uticaj lokaliteta uzgoja na sadržaj ulja.

Sadržaj proteina u semenu tikve se, najčešće, kreće oko 35%, sa albuminom i globulinom kao dominantnim proteinima koji čine oko 59% ukupnih proteina (Idouraine i sar., 1996). Iz semena mnogih bliskih rođaka *Cucurbita pepo* spp. izolovani su niskomolekularni tripsin inhibitori sa tri disulfidna mosta. Iako ne postoje raspoloživi podaci o prisustvu tripsin inhibitora u semenkama bez ljuske, smatra se donekle očekivanim prisustvo sličnih polipeptida, s obzirom na blisku vezu unutar familije *Cucurbita pepo*. Što se tiče aminokiselinskog sastava, nedostatak aminokiselina sa sumporom (cistein i metionin) je opisan kod bliskog rođaka uljane tikve (Mansour i sar., 1993b). Pored toga, potvrđeno je i prisustvo retkih aminokiselina, kao što su citrulin, m-karboksifenilalanin, β -pirazoalanin, γ -aminobutirik kiselina i etilparagin. Minorne količine ugljenih hidrata, vlakana i pepela su takođe pronađene u semenu (Schicher, 1986).

Limitirajuće aminokiseline proteina pogače semena tikve golice su lizin, valin, treonin i izoleucin (Štrucelj, 1981; Mansour i sar., 1993b). Prehrambena vrednost proteina (*protein score*) je veoma dobra, čak bolja od proteina soje, arašida, susama, pirinča, pšenice i kukuruza (Štrucelj, 1981), a svarljivost *in vitro* i biološka vrednost se kreću u granicama 88-97% i 73-86%, respektivno (Mansour i sar., 1993b).

JESTIVA NERAFINISANA ULJA

Povratak odavno poznatog proizvoda

Proizvodnja devičanskih jestivih ulja datira od pre 8000 godina. Unazad oko 120 godina razvoj odgovarajućih tehnologija doveo je do znatnog povećanja prinosa ulja primenom procesa ekstrakcije pomoću organskih rastvarača. Ovaj pronalazak, kao i naknadno prečišćavanje ulja primenom postupka rafinacije, omogućili su proizvodnju dovoljnih količina ulja za sve veće potrebe za ljudsku ishranu i za njegovu tehničku primenu. To je imalo za posledicu nestanak devičanskih ulja sa tržišta, izuzev devičanskog maslinovog ulja (Matthäus 2008).

Poslednjih 15-20 godina, međutim, ponovo raste interesovanje potrošača i za druga devičanska ulja, pored maslinovog. Glavni uzrok tome je njihovo ubeđenje da manje

prerađene namirnice utiču na zdraviju ishranu. Vlada mišljenje da se putem rafinacije uklanjaju svi korisni konstituenti ulja, dok za razliku od njih devičanska ulja zadržavaju svoj prirodan sastav usled blagog proizvodnog procesa (Shukla, 2003). Ovo verovanje je, zapravo, ključni argument za kupovinu devičanskih ulja. Druga činjenica je da potrošači, prilikom pripreme salata i sličnih jela, sve više cene ukus i miris devičanskih ulja karakterističnih na izvornu sirovinu od koje su nastali.

Ovakvo ponašanje potrošača je takođe i posledica izmena u trendovima ishrane („holesterolska ludost“, mediteranska ishrana, organski proizvodi), kao i svesno uživanje u hrani – „uživanje bez kajanja“. Prirodne-neprerađene delikatesne namirnice pokazuju najveći porast potražnje na tržištu. Istraživanje Nemačke poljoprivredno-marketinške asocijacije (German Agricultural Marketing Association) iz 2002. godine je pokazalo da su 68% od 1000 ispitanih domaćica okarakterisale „hladno presovano ulje“ kao najcenjenije. „Devičansko“ ili „hladno presovano“ je smatrano sinonimom za kvalitet ulja (Matthäus, 2008).

Zbog svega toga, pored maslinovog, i druga devičanska semenska ulja kao što su: repičino, tikvino, laneno i suncokretovo ulje, zatim ulje semenki grožđa i konopljinu ulje, su ponovo prisutna na tržištu. Ona se prodaju kao visoko cenjena specijalna ulja, čija cena varira u zavisnosti od vrste, a uslovljena je pre svega cenom sirovine. Njihovo tržište raste, premda je još uvek malo i neznatno u poređenju sa tržištem devičanskog maslinovog ulja ili rafinisanih jestivih ulja.

Jestiva nerafinisana ulja

Jestiva biljna ulja se svrstavaju u grupu osnovnih nutrijenata i njihov svakodnevni unos u organizam je neophodan. Kako na inostranom, tako i na domaćem tržištu postoje dve osnovne kategorije jestivih ulja, čiji se kvalitet i karakteristike propisuju zakonskim regulativama (Codex standard, 2005; Pravilnik, 2006), a to su:

- *jestiva rafinisana* i
- *jestiva nerafinisana ulja*.

Razlika između ovih ulja se odnosi isključivo na proces rafinacije. Jestiva rafinisana ulja se dobijaju od sirovih ulja primenom složenog procesa rafinacije tokom kojeg se ulje podvrgava uticaju visokih temperatura pod vakuumom, dejstvu određenih hemikalija ili drugih agenasa. Mora se, međutim, istaći da se obrada ulja tokom rafinacije vodi pri strogo

kontrolisanim uslovima, a rafinirano ulje mora udovoljiti visokim zahtevima standarda kvaliteta (De Greyt i Kellens, 2000; Dimić i sar., 2003).

Kod jestivih nerafiniranih ulja se ne primenjuje nikakav proces rafinacije (čak ni delimično) usled čega ulja zadržavaju, prvenstveno, miris i ukus na polaznu sirovinu. Da bi ova ulja sačuvala specifična i prepoznatljiva senzorska svojstva, proizvode se po posebnoj tehnologiji isključivo presovanjem. Zahvaljujući vrsti sirovine, načinu izdvajanja i odsustvu rafinacije u jestivim nerafiniranim uljima su, osim arome, u potpunosti sačuvani i veoma bitni konstitutivni sastojci. Upravo ova specifična svojstva jestivih nerafiniranih ulja omogućavaju njihovu raznovrsnu primenu, pre svega, kao salatnih ulja za direktnu konzumaciju ili mešanje sa drugim uljima, zatim u farmaceutskoj, kozmetičkoj i hemijskoj industriji. Pojedina specijalna ulja primenu nalaze i kao maziva finih instrumenata i sl. (Latta, 1991; Haumann, 1997; Hancock, 1995; Fils, 2000; Dimić, 2005).

Jestiva nerafinirana ulja, u zavisnosti od tehnološkog procesa proizvodnje, obuhvataju:

- **hladno presovana** i
- **devičanska ulja**.

Za hladno presovana ulja među potrošačima je odomaćen i popularni naziv **hladno ceđena ulja**. Kako hladno presovana, tako i devičanska ulja u prometu su najčešće sa naznakom sirovine od koje su proizvedena (Dimić, 2005).

Osim ovih kategorija, Pravilnik o kvalitetu jestivih ulja (Pravilnik, 2006) definiše i kategoriju jestivih nerafiniranih biljnih ulja bez naznake sirovine. Ova ulja se dobijaju mešanjem hladno presovanih i/ili devičanskih jestivih biljnih ulja.

Hladno presovano ulje semena tikve

Tikvino ulje spada među najstarija jestiva ulja koja se proizvode na našim prostorima (Marković, 1988). Fabrika ulja „Vojvodina”, preteča današnje Fabrike ulja i biljnih masti „Vital” u Vrbasu, koja je osnovana pre više od 150 godina, od samog početka pa sve do 30-ih godina prošlog veka, kao osnovne sirovine u proizvodnji biljnih ulja, prerađivala je konoplju, bundevine koštice i uljanu repicu (Aleksić, 1995). Bundevina koštica - stari naziv za seme uljane tikve - kod nas je zapravo bila prva semenska uljarica, odnosno, prva sirovina za industriju ulja, koja je tek posle Prvog svetskog rata prepustila svoje mesto uljanoj repici i suncokretu (Rac, 1964). Tikvino ulje se proizvodi isključivo presovanjem pečenog (termički obrađenog) ili nepečenog (sirovog-osušenog) semena, a u ishrani se koristi kao jestivo

nerafinisano salatno ulje. Seme se još i danas prerađuje u manjim pogonima, jer ova prerada iziskuje posebne uslove i odgovarajući tehnološki proces da bi se dobilo ulje poželjnog kvaliteta (Romanić i sar., 2009).

Hladno presovano ulje od semena tikve, u pravom smislu reči, je relativno novi proizvod koji se pojavio u Srbiji i užem okruženju. Naime, krajem 90-ih godina prošlog veka započeo je lanac osnivanja lokalnih tzv. mini-uljara za proizvodnju hladno ceđenih ulja. Većina ovih pogona za preradu semena raznih uljarica koristi pužne prese manjeg kapaciteta (6-40 kg/h), zbog jednostavnije tehnologije, kontinualnog procesa presovanja i manjih investicionih ulaganja. Hladno presovano tikvino ulje u ovom slučaju se proizvodi direktnim presovanjem sirovog-osušenog semena, najčešće tikve golice, na kontinualnim pužnim presama. Pri tom temperatura ulja koje napušta presu treba da je ispod 50 °C (Dimić i sar., 2003; Dimić i sar., 2008). U ovom tehnološkom procesu, dakle, ni sirovina ni ulje tokom presovanja nisu izloženi uticaju povišenih temperatura, što je potpuno u skladu sa propisima Codex Alimentarius za hladno presovana ulja. Naime, prema međunarodno prihvaćenim propisima „*Hladno presovano nerafinisano jestivo biljno ulje se proizvodi bez zagrevanja, presovanjem, uz prethodno čišćenje (odstranjivanje nečistoća), ljuštenjem i usitnjavanjem mehaničkim putem (kod određenih sirovina). Hladno presovano nerafinisano jestivo biljno ulje može se prečišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem*“ (Codex standard, 2005). Znači primena toplote nije dozvoljena ni u jednoj fazi procesa proizvodnje ovih ulja.

Za ovako proizvedeno hladno presovano ulje semena tikve može se reći da je specifičan proizvod našeg podneblja i njegova potrošnja je poslednjih godina u porastu (Dimić i sar., 2008).

Devičansko ulje semena tikve

Tikvino ulje je dobro poznato i omiljeno salatno ulje u više zemalja jugoistočne Evrope, kao što su: Austrija, Slovenija, Hrvatska, Mađarska, a poslednjih godina njegova potrošnja se širi i u drugim evropskim zemljama. Na ovom tržištu tikvino ulje se pojavljuje isključivo kao **devičansko ulje**. Na tržištu Austrije, u pokrajini Štajerska, devičansko ulje semena tikve je poznato još od 18. veka (Fruhvirt i Hermetter, 2007).

Na internacionalnom nivou Codex Alimentarius standard za biljna ulja (Codex standard, 2005) definiše devičanska ulja kao „ulja kod kojih nije došlo do promene prirodnih

karakteristika ulja, dobijenih mehaničkim postupcima, tj. presovanjem, uz primenu isključivo termičkog tretmana.“ Naknadna obrada ulja u smislu ispiranja vodom, taloženje, filtracija i centrifugiranje su dozvoljeni. Dakle, primena toplote tokom celog procesa dobijanja ulja je dozvoljena, međutim prirodne karakteristike ulja ne smeju biti izmenjene.

Prema međunarodno prihvaćenim propisima „*Devičansko jestivo biljno ulje se proizvodi presovanjem uz prethodno čišćenje (odstranjivanje nečistoća), ljuštenjem i usitnjavanjem mehaničkim putem (kod određenih sirovina). Pri izdvajanju ulja dozvoljeno je zagrevanje materijala za presovanje (kondicioniranje-hidrotermička obrada). Devičansko jestivo biljno ulje može se prečišćavati isključivo pranjem sa vodom, taloženjem, filtracijom, i centrifugiranjem*“ (Codex standard, 2005; Dimić, 2005).

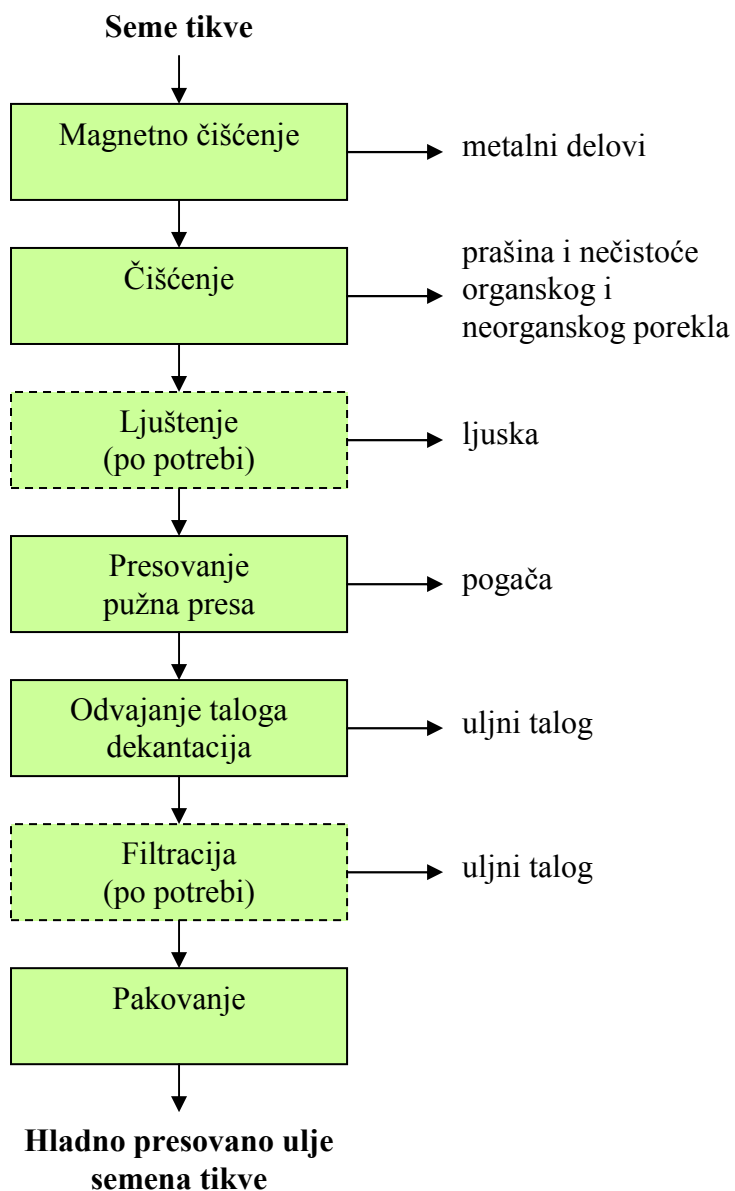
U svim zemljama gde se devičansko ulje semena tikve proizvodi po dugogodišnjoj tradicionalnoj tehnologiji proizvodi se od termički obrađenog – suvo pečenog semena presovanjem na hidrauličnim presama. S obzirom na činjenicu da se hladno ceđena i devičanska ulja semena tikve veoma razlikuju po aromi i drugim senzorskim svojstvima neophodno je dobro poznavati i adekvatno označavati navedene kategorije ulja (Matthäus i Spener, 2008).

TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE HLADNO PRESOVANOG I DEVIČANSKOG ULJA

Tehnološki proces proizvodnje, kako hladno presovanog tako i devičanskog ulja semena tikve, obuhvata četiri osnovne faze:

1. žetva i priprema semena za bezbedno skladištenje do prerade;
2. priprema semena za izdvajanje ulja;
3. proces izdvajanje ulja postupkom presovanja i
4. prečišćavanje ulja.

Na slikama 5 i 6 je data blok šema tehnološkog procesa proizvodnje hladno presovanog i devičanskog ulja semena tikve.

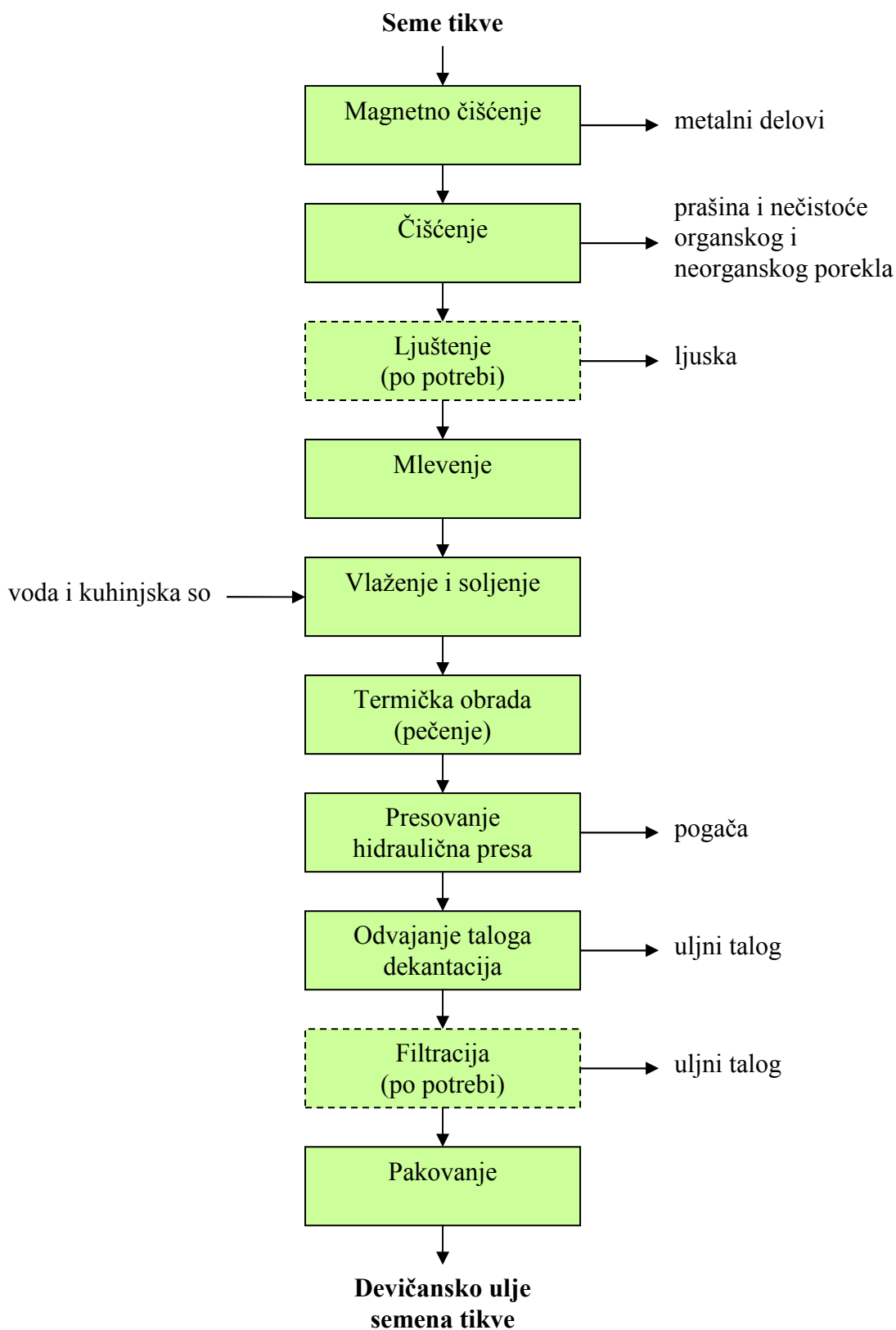


Slika 5. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje hladno presovanog ulja semena tikve (Dimić, 2005)

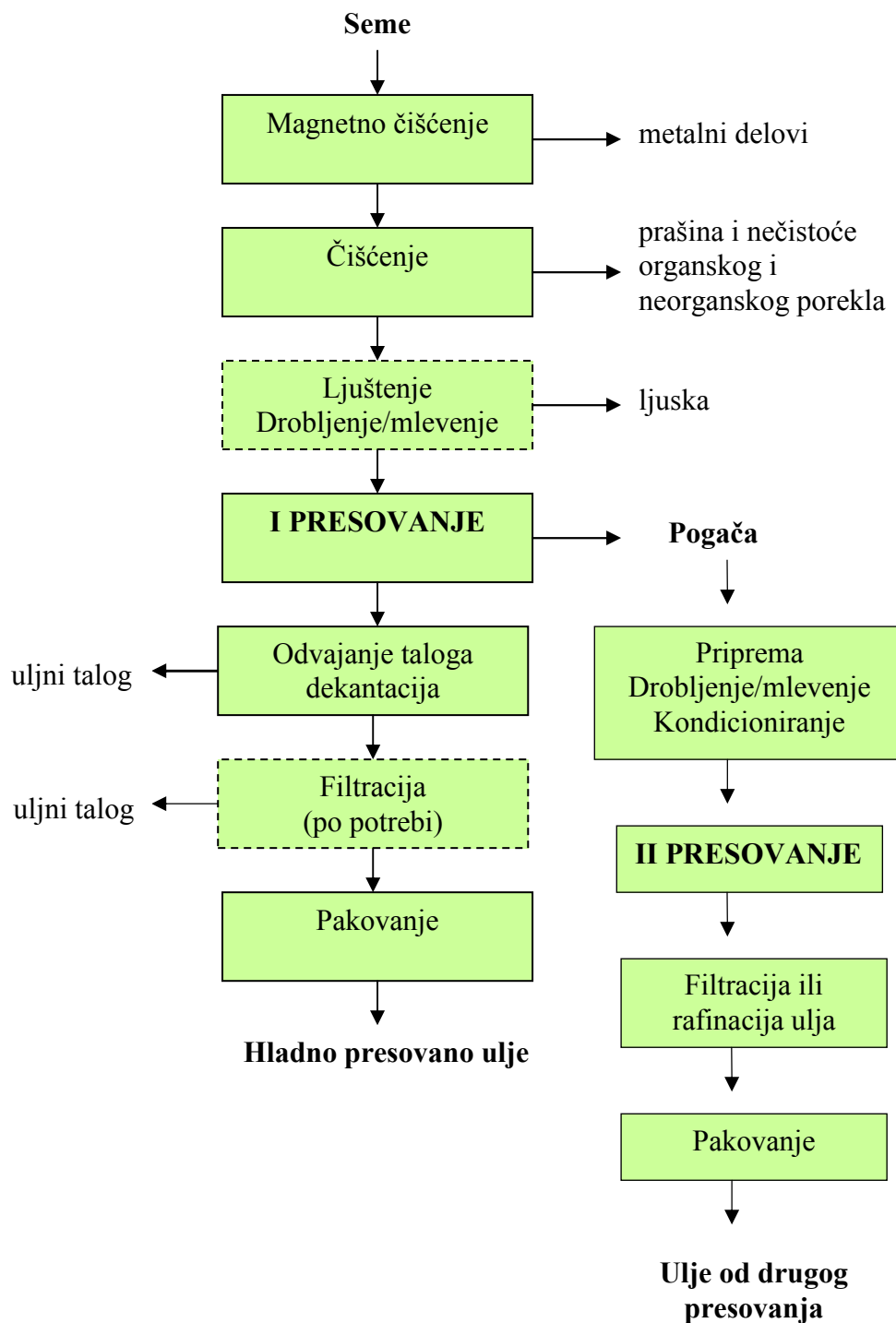
Tehnološki proces proizvodnje hladno presovanog ulja semena tikve obuhvata sledeće: neposredno pre prerade seme prolazi kroz magnetni čistač u cilju uklanjanja metalnih delova koji bi mogli oštetiti presu. Semena masa se zatim na selektoru potpuno očisti od svih organskih i neorganskih nečistoća. Nakon toga očišćeno suvo seme se, preko prihvatnog koša, direktno dozira u pužnu presu. Presa istovremeno i melje i presuje materijal, pri čemu dolazi do istiskivanja ulja koje se sakuplja u prihvatnim sudovima i ostavlja izvesno vreme pri sobnoj temperaturi radi prirodnog taloženja. Nakon toga ulje se filtrira i puni u odgovarajuću ambalažu. Za tikvino ulje su najpogodnije tamne staklene boce zapremine 250 do 500 ml (Dimić i sar., 2002; Dimić, 2005).

Za proizvodnju hladno ceđenog ulja u našem okruženju se često primenjuju pužne prese koje su po konstrukciji namenjene presovanju semena raznih vrsta uljarica, a ne isključivo za presovanje semena tikve. Presovanje semena tikve golice na tim presama je problematično, kako zbog nepovoljnih plastično-elastičnih svojstava osušenog semena, tako i zbog konstrukcije same prese. Da bi se olakšao proces izdvajanja ulja, materijal za presovanje treba pripremiti mešanjem semena golice sa semenom tikve sa ljuskom ili sa drugim drenažnim materijalom. Dodatak drenažnog materijala ima za cilj povećanje čvrstoće materijala tokom prolaska kroz presu radi postizanja odgovarajućih pritisaka (Dimić i sar., 2008; Baglioni i Del Papa, 1993).

Pri proizvodnji hladno ceđenih ulja pogača nakon prvog presovanja može da sadrži relativno velike količine zaostalog ulja. U cilju povećanja ekonomičnosti procesa postoji mogućnost duplog (dvostrukog) presovanja. U ovom slučaju pogača od prvog presovanja se kondicionira i ponovo presuje – drugo presovanje, slika 7 (Fils, 2000).



Slika 6. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje devičanskog ulja semena tikve (Rac, 1964)



Slika 7. Blok šema tehnološkog procesa proizvodnje ulja postupkom duplog presovanja (Fils, 2006)

Proces proizvodnje devičanskog ulja semena tikve se bazira, pre svega, na termičkoj obradi mlevenog semena. Prema tradicionalnoj austrijskoj tehnologiji proizvodnje osušenom i samlevenom zrnju tikve se dodaje sveža voda i kuhinjska so da bi se formirala meka pulpa (testo). Pulpa se peče oko 60 minuta pri temperaturi 100-130 °C, što prouzrokuje koagulaciju proteina i pospešuje bolje odvajanje lipidne frakcije presovanjem. Osim toga, proces pečenja stvara tipičnu aromu kod finalnog proizvoda. Sledi proces presovanja pod izotermnim uslovima i pritiskom koji se kreće između 300 i 600 bara na hidrauličnoj presi, nakon čega se dobija finalno ulje, tamne crveno-zelene boje. Pošto presovanje nije toliko iscrpno, pogača nakon presovanja sadrži znatnu količinu ulja, te se može podvrgnuti drugom presovanju. Ipak, ulje dobijeno nakon drugog presovanja može biti iskorišćeno samo za manje kvalitetne proizvode (Fruhwirth i Hermetter, 2007; 2008; Sigmund i Murkovic, 2004).

Čišćenje semena

Na preradu se najčešće upućuje semena masa koja sadrži izvesnu količinu nečistoća. Nečistoće mogu biti organskog i neorganskog porekla. Organske nečistoće uglavnom predstavljaju osušeni delovi ploda tikve ili semena i delovi drugih biljaka. Kod golosemene tikve organskim nečistoćama se smatra i osušena opna. U najvećem broju slučajeva preko 90% ukupnih nečistoća čine organske nečistoće. Najveći deo neorganskih nečistoća potiče od zemlje (prašina), peska, pocepanih vreća, a mogu se naći i razni metalni delovi. Zadatak procesa čišćenja je uklanjanje svih organskih i neorganskih nečistoća u najvećoj mogućoj meri (Turkulov, 1989; Dimić, 2005). Izdvajanje nečistoća doprinosi i boljem senzorskom i hemijskom kvalitetu dobijenog ulja (Karlović i sar., 1990), a uklanjanjem metalnih predmeta se izbegava mogućnost oštećenja prese i drugih uređaja.

Proces čišćenja, po pravilu, se započinje uklanjanjem metalnih delova. Na samom ulazu u uređaj za transport i čišćenje postavljaju se magneti kojima se uklanjaju metalni predmeti. Ostale nečistoće iz semene mase se uklanjaju prosejavanjem na različitim sitima i aspiracijom pomoću struje vazduha. Sita sa različitom perforacijom u odnosu na dimenzije semena se koriste za uklanjanje grubih nečistoća, a fine nečistoće se uklanjaju aspiracijom (Dimić, 2005; Kiss, 2006).

Ljuštenje semena

Kod procesa izdavanja ulja iz semena tikve sa ljuskom ljuštenje je od posebnog značaja.

Razlozi zbog kojih se uklanja ljuska, su sledeći:

- ljuska može da sadrži materije koje su nepoželjne u ulju i time umanjuju njegov kvalitet;
- uklanjanjem dela ljuske lakše se izdvaja ulje iz jezgra;
- prisutnost ljuske u većim količinama izaziva habanje uređaja i veći trošak energije;
- ljuska smanjuje nutritivnu vrednost pogače (Kiss, 2006).

Ljuska se odstranjuje ljuštenjem, najčešće mehaničkim putem, pomoću ljuštilice.

Redosled operacija za ljuštenje semena tikve je sledeći:

1. sušenje semenki;
2. sortiranje po veličini;
3. ljuštenje i
4. odvajanje ljuske od jezgra (Rac, 1964).

Pre samog ljuštenja seme se na kratko prosuši, kako bi ljuska lakše pucala. Sortiranje semena po dimenzijama nije neophodno, ali se preporučuje u cilju što efikasnijeg i potpunijeg ljuštenja. Dobijeno jezgro i ljuska nakon ljuštenja se odvajaju rešetkama (sistemom sita) i aspiracijom. Pri proizvodnji devičanskog ulja veoma je važno da se ljuska potpuno odvoji od jezgra, budući da pečena ljuska može dati loš (gorak) ukus ulju (Turkulov, 1989; Rac, 1964; Dimić, 2005).

Tehnologija prerade semena tikve golice je jednostavnija, pošto ne zahteva ljuštenje, dok su ostale faze procesa prerade vrlo slične.

Mlevenje semena

Da bi se operacije termičke obrade (kondicioniranje) i presovanja što efikasnije izvršile neophodno je oljušteni materijal usitniti, odnosno, samleti. Mlevenje je operacija koja je, takođe, važna za efikasno izdvajanje ulja pri presovanju. Za mlevenje semena se najčešće upotrebljavaju mlinovi na valjke. Grubo mlevenje se praktikuje na valjcima koji imaju različite profile ili na pločastim mlinovima (Turkulov, 1989; Dimić, 2005; Kiss, 2006).

Pri proizvodnji hladno ceđenog ulja semena tikve operacija mlevenja nije neophodna, s obzirom na to da su pužne prese takve konstrukcije da istovremeno usitnjavaju i presuju materijal. Ukoliko se materijal melje, obično se sprovodi tzv. grubo mlevenje (Dimić, 2005).

Pri proizvodnji devičanskog ulja tikve usitnjavanje semena je obavezna operacija koja se izvodi neposredno pre termičke obrade. Samleveno jezgro, zatim, odlazi u mešalicu gde se dodaje sveža voda i kuhinjska so. Materijal se meša i homogenizuje dok se ne dobije meka pulpa koja se zove *testo* (Rac, 1964).

Termička obrada mlevenog semena

Termička obrada ili pečenje-prženje testa se obavlja u tzv. pržioniku. Prženje, iako je nepravilan, veoma je odomaćen izraz za pečenje semena tikve. To je veoma složen proces u kome se odvijaju značajne promene u materijalu i tako omogućavaju lakše i potpunije izdvajanje ulja tokom presovanja. Važni tehnološki efekti termičke obrade su: koagulacija proteina, razbijanje uljne emulzije u ćelijama, pucanje ćelijskih membrana, snižavanje viskoziteta ulja, povećanje plastičnosti materijala, inaktivacija termo-osetljivih enzima (Karleskind, 1996). Osim navedenih promena, posebno je značajno da se menjaju i senzorska svojstva devičanskog ulja dobijenog iz pečenog testa. Ulje dobije specifičnu aromu, miris i ukus na suvo pečeno jezgro tikve (Romanić i sar., 2009).

U malim pogonima proces pečenja se obično sprovodi na tradicionalan način u otvorenim sudovima koji su snabdeveni mešalicom, a greju se direktno. Potrebno je da se *testo* za kratko vreme zagreje na temperaturu oko 100 do 120 °C. Vreme pečenja obično traje oko 60 min. pri 100 °C (Fruhwirt i Hermetter, 2008), odnosno, oko 30 min. pri višim temperaturama (Murkovic i sar., 2004). Prema Lankmayr i sar. (2004) osušeno samleveno seme se meša sa vodom i zagreva bar do 90 °C.

Presovanje semena

Izdvajanje ulja presovanjem pripremljenog materijala je proces koji je korišćen još od davnina, ali su se razvojem menjali uređaji na kojima se ono izvodilo. Najpre su to bile ručne prese, prese na vijak, prese na klin itd., koje su imale male pritiske i zbog toga nedovoljno iskorišćenje sirovine. Pojavom hidrauličnih presa omogućeno je dobijanje većih pritisaka

pomoću malih sila (Firestone i sar., 1996), a uvođenjem pužnih presa omogućen je kontinualan proces izdvajanja ulja presovanjem (Fils, 2000).

Proces izdvajanja hladno presovanog ulja semena tikve se obavlja presovanjem semena na pužnoj presi, a devičansko ulje se dobija presovanjem pripremljenog materijala na hidrauličnim presama.

Pužne prese

Kontinualne pužne prese su u osnovi pužni transporteri sa promenljivom zapreminom za materijal čime se može menjati radni pritisak duž prese i kompenzovati gubitak pritiska usled isticanja presovanog ulja. Glavni elementi ovih presa su vodoravni puž, koš koji se nalazi oko osovine, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prenosnik i kućište prese. Puž gura materijal iz većeg u manji zatvoreni prostor što izaziva sabijanje materijala i pri tom dolazi do porasta pritiska i ceđenja ulja. Regulacija debljine pogače u presi može se postići i odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, a u zavisnosti debljine pogače se reguliše radni pritisak u presi (Rac, 1964). Trenje u materijalu u presi je veliko, pa se neminovno javlja i porast temperature. Pri proizvodnji hladno ceđenog ulja semena tikve visina temperature ulja koje napušta presu je izuzetno bitna i ne bi smela da bude viša od 50 °C (Haumann, 1997; Panfilis i sar., 1998). Da bi se to postiglo potrebne su prese posebne konstrukcije ili se presovanje mora sprovesti pri blažim uslovima, tj. pri nižim pritisacima. U tom slučaju sadržaj zaostalog ulja u pogači po pravilu je veći (oko 15 do 20%), odnosno, prinos izdvojenog ulja manji (Dimić, 2005).

Sa aspekta sveukupnog hemijskog kvaliteta, presovanjem semena tikve najkvalitetnije ulje se dobija pri prvom ceđenju. U Austriji npr., samo ulje od prvog presovanja se može prodavati kao „brendiran“ proizvod zaštićenog geografskog porekla iz oblasti Štajerske (Fruhvirt i Hermetter, 2007).

Da bi se olakšao proces izdvajanja ulja iz semena tikve golice na pužnim presama, postoji mogućnost i dodatka drenažnog materijala. Literaturnih podataka o uticaju ljuske semena tikve na kvalitet hladno presovanog ulja, za sada nema, iako je negativan uticaj ljuske na kvalitet ulja pri preradi suncokreta dobro poznat (Karlović, 1997; Raš i sar., 2008).



Slika 8. Pužna presa za hladno presovana ulja <http://www.reinartzpressen.com>

Hidraulične prese

Hidraulične prese su u širokoj primeni za dobijanje maslinovog ulja (Firestone i sar., 1996). Iako se danas retko sreću u velikim industrijskim pogonima, poslednjih godina su hidraulične prese ponovo doživele afirmaciju u pogonima manjih kapaciteta za dobijanje jestivih nerafinisanih semenskih ulja (slika 9). Najviše se koriste za dobijanje devičanskog ulja semena tikve, a sve više i za dobijanje devičanskog suncokretovog i susamovog ulja (Dimić, 2005).



Slika 9. Hidraulične prese za devičanska ulja

Prema načinu na koji se materijal slaže hidraulične prese mogu biti otvorene i zatvorene. Kod otvorenih presa materijal se stavlja u tekstilne vreće koje se slažu jedna na drugu. Između

dve vreće se stavlja čelična ploča. Kod zatvorenih presa između dve glave se nalazi porozni cilindar (koš) u koji se puni materijal za presovanje. Unutar cilindra materijal se ravnomerno raspoređuje na situ u tankom sloju, zatim se stavlja čelična ploča, ponovo materijal pa ploča i tako naizmenično. Pritisak kod svih vrsta hidrauličnih presa se ostvaruje pomoću dvo- i višestepenih pumpi. Zavisno od konstrukcije prese može se postići pritisak od 300 do 360 bara (Rac, 1964). Prema podacima Fruhwirt i Hermetter (2007) presovanje se obavlja pod izotermalnim uslovima pri pritisku između 300 i 600 bara.

Nakon presovanja zaostaje pogača, bez obzira na tip prese. Preradom semena golice dobijena pogača je visoke nutritivne vrednosti. Ima izuzetno visok sadržaj proteina, preko 50%, i povoljan aminokiselinski sastav, te se može koristiti kao dodatak raznim prehrambenim proizvodima: hlebu, testenini, mlečnim proizvodima, zatim u vidu namaza i sl. (Léder i Molnár, 1993; Dimić i sar., 2006).

Odvajanje taloga - mehaničkih nečistoća

Mehaničke, tj. nerastvorljive nečistoće u sveže presovanom ulju čine masna prašina i sitniji ili krupniji delovi semena (jezgro, ljuska) koji zajedno sa uljem napuštaju presu. Najjednostavniji način odvajanja ovih nečistoća iz ulja je taloženje (prirodna sedimentacija). To se odvija u rezervoarima u kojima ulje odležava određeno vreme. Rezervoari na različitim visinama imaju odgovarajuće ventile kojima se ispuštaju bistri slojevi ulja. Mehaničke nečistoće se pri tome talože na dnu rezervoara. Odvajanje mehaničkih nečistoća filtriranjem je znatno efikasnije. Za grubo filtriranje se upotrebljavaju vibraciona sita i filtracione centrifuge, a za finije filter prese, kontinualni filtri i centrifugalni separatori (Rac, 1964; Dimić, 2005).

Sadržaj nerastvorljivih nečistoća, kako u hladno presovanim, tako i devičanskim uljima se prema zakonskim propisima dozvoljava najviše do 0.05 % (Pravilnik, 2006).

SENZORSKA SVOJSTVA I SASTAV ULJA SEMENA TIKVE

Senzorska svojstva

Senzorski kvalitet jestivih nerafinisanih ulja obuhvata sledeće karakteristike: aromu, miris i ukus, zatim boju i izgled, odnosno, bistrinu. Senzorska svojstva ulja su veoma bitna za prihvatljivost proizvoda od strane potrošača. Većina hladno ceđenih ulja visokog kvaliteta, koja su dobijena od semena uljarica, ima specifičnu i prijatnu aromu na izvornu sirovinu (Dimić, 2000; Raß, 2008; Matthäus i Brühl, 2008).

Prema Pravilniku o kvalitetu (2006), jestiva nerafinisana biljna ulja sa naznakom sirovine moraju biti **prijatnog ukusa i mirisa svojstvenog sirovini, bez stranog mirisa i bez mirisa i ukusa na užeglo**. Kvalitetna hladno ceđena ulja su raskošne arome i veoma prijatnog ukusa i mirisa. Međutim, prema rezultatima ispitivanjima na domaćem tržištu, nažalost, postoje i hladno ceđena ulja sa veoma slabo izraženim senzorskim svojstvima, odnosno, neka ulja nisu ni prihvatljiva za neposrednu potrošnju, zbog nesvojstvenog i neprijatnog ukusa ili mirisa (Dimić i sar., 1997, Dimić, 2000). Ulje dobijeno od nekvalitetnog semena suncokreta može imati neprijatan, oštar ukus, koji „pali u grlu“, zbog visokog sadržaja slobodnih masnih kiselina (Conjić, 2004). Rezultati Ćurića (2005) su potvrdili da suncokretovo ulje, kod kojeg je neposredno pri presovanju izražena loša aroma, gorčina ili opor ukus, zadržava neprijatna senzorska svojstva i tokom čuvanja, čak i pri odgovarajućim uslovima, u dužem vremenskom periodu. To znači da se loša senzorska svojstva ulja tokom čuvanja zadržavaju, odnosno vremenom se mogu još i pogoršati, a ni u kom slučaju neće oslabiti ili isčeznuti.

Ustanovljeno je da na aromu ulja utiče više faktora; najznačajniji je svakako kvalitet sirovine, zatim starost semena, sorta ili hibrid, efikasnost čišćenja, stepen ljuštenja (ukoliko je potrebno ljuštenje), termička obrada semena pre presovanja i dr. Utvrđeno je, takođe, da neprijatna senzorska svojstva ulja nisu u direktnoj korelaciji sa hemijskim kvalitetom, što znači da ulje i pored visokog hemijskog kvaliteta može imati neprijatan ukus i miris (Dimić, 2005). Blagim pečenjem, tj. hidrotermičkom obradom materijala pre presovanja, može se postići da ulje dobije prijatnu i intenzivniju aromu, što se posebno naglašava kod semena tikve, a i drugih uljarica (Lankmayr i sar., 2004; Turkulov i sar., 1998; Yoshida i Takagi, 1997; Wijesundera i sar., 2008).

Kod jestivih nerafinisanih ulja kvalitet se ispoljava, prvenstveno, preko senzorskog kvaliteta, koji je najvažniji kriterijum ovog tipa ulja. Prema ispitivanjima Nemačkog Instituta

za ispitivanje lipida jedna četvrtina hladno presovanog repičinog ulja na tržištu je imala prijatnu aromu, međutim, relativno veliki broj ulja je imao bar jedan senzorski nedostatak, kao što je miris ili ukus na užeglo, prepečeno, ustajalo ili ostarelo (Matthäus i Brühl, 2008).

Senzorska svojstva hladno presovanog i devičanskog ulja semena tikve

Po senzorskim svojstvima hladno presovana i devičanska ulja semena tikve se veoma razlikuju. Senzorska svojstva, kako aroma, tako i boja hladno presovanog ulja su vrlo specifična i jedinstvena. Dominantna talasna dužina boje ulja po CIE sistemu je 589 nm (Turkulov i sar., 1983). Aroma ulja, pre svega ukus, je veoma sličan aromi sirovog-nepečenog semena tikve, bez ikakve arome na „prženo“. Ulje od kvalitetnog semena tikve golice često karakteriše blaga „voćna nota“ sa aromom „zelene jabuke“. Miris ulja je, takođe, specifičan, ali je prilično blag, slabo izražen (Dimić i sar., 2008). Literaturnih podataka o mirisnim komponentama hladno presovanog ulja od sirovih semenki tikve, može se reći da, za sada, nema.

Za razliku od hladno presovanog, devičansko tikvino ulje ima sasvim drugačija senzorska svojstva. Devičansko ulje se vizuelno opisuje kao gusta viskozna tečnost, tamno crvenkasto-smeđe boje, sa narandžasto-zelenim nijansama (Murkovic i sar., 2004). Dominantna talasna dužina boje po CIE sistemu je 595 nm (Turkulov i sar., 1983).

Visokokvalitetno ulje iz semena štajerske uljane tikve golice je tamnozeleno boje sa propratnom narandžasto do crvenom fluorescencijom. Zelena boja i crvenkasta fluorescencija su posledica različitih tetrapirolnih jedinjenja, kao što su protohlorofil (a i b) i protofeofitin (a i b), koji predstavlja protohlorofil sa nedostatkom magnezijumovog jona. Pored zelene boje, u ulju semena uljane tikve nađeni su i žuti pigmenti, uglavnom karotenoidi, sa luteinom kao dominantnim jedinjenjem (Schoefs, 2001; Vogel, 1977).

Miris i ukus, tj. aroma devičanskog ulja je intenzivna, prijatna, izražena na pečeno seme tikve. Karakteristična aroma na „orah i prženo“ je usko povezana sa procesom dobijanja ulja, što uključuje termičku obradu mlevenih semenki. Relativno visoka temperatura i određeno vreme pečenja (duže od 45min) su neophodni kako bi se razvila karakteristična i intenzivna aroma ulja (Siegmond i Murkovic, 2004). Mirisne komponente ulja dobijenog od pečenih semenki su detaljno analizirane. Matsui i sar. (1997) su identifikovali 24 aktivne mirisne komponente, pri čemu se karakteristična aroma devičanskog tikvinog ulja u velikoj meri pripisuje pirazinima. Uvrđeno je da furani, kao 2-pentilfuran, generalno daju miris na

„prženo“ (na karamel) (Shinoda *i sar.*, 1997). Siegmund i Murkovic (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 temperatura pečenja veoma utiče na formiranje isparljivih komponenata, pre svega pirazina. Aroma tikvinog ulja je, takođe, opisana i kao „masna“, za šta su najviše odgovorni produkti oksidacije nezasićenih masnih kiselina. Dominantna jedinjenja iz ove klase su (E,E)-2,4-dekadienal i (E,E)-2,4-nonadienal. Pored oksidativnog procesa kvarenja ulja iz semena uljane tikve, dominantne mirisne komponente postaju i produkti aldehidne oksidacije, dovodeći do pojave utiska na užeglo i kiselo. Osim toga, još nekoliko dodatnih komponenti je identifikovano u devičanskom ulju tikve koje se povezuju sa ukusom na „zeleno“ (npr. heksanal) (Siegmund i Murkovic, 2004; Fruhwirt i Hermetter, 2007).

Pojedina aromatična jedinjenja se formiraju tokom Streckerove degradacije, lipidne oksidacije i Maillardovih reakcija. Jedinjenja odgovorna za aromu na pečeno/sočno su alkilovani pirazini i 2-acetilpirol i zahtevaju temperaturu pečenja od najmanje 90 °C (Siegmund i Murkovic, 2004).

Metodologija instrumentalnog određivanja i vrednovanja boje

Jedno od veoma važnih svojstava prehrambenih proizvoda jeste boja. To je kombinacija vizuelno shvaćene informacije sadržane u svetlosti koju odašilje ili rasipa uzorak. Relativno male promene svetlosti mogu da proizvedu veće promene boje nego različite koncentracije pigmenata (MacDougall, 1982; Radovanović i Popov-Raljić, 2000-2001).

Definisanje boje nije jednostavno zbog svih faktora koji utiču na boju. U svetu postoji više sistema za definisanje boje:

- *Munsellov sistem boja*
- *Ostwaldov sistem boja*
- *CIE sistem boja*
- *Hunterov sistem boja*
- *DIN sistem boja*
- *Prirodni sistem boja*

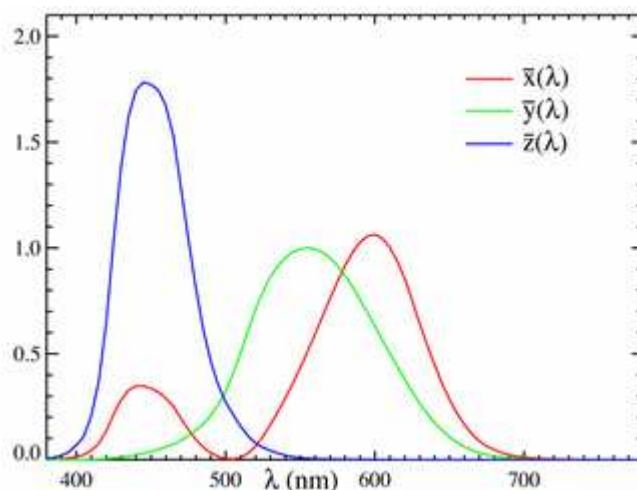
Najpoznatiji sistem za definisanje boja je standardni sistem koji je preporučila CIE komisija (Commission Internationale de l'Eclairage; International Commission on Illumination). On se zasniva na „standardnom posmatraču“ tj. standardnom oku sa filtrima za

primarne boje (crvenu, zelenu, plavu) (Sears, 1963). Po ovom sistemu, boja se definiše preko tri vrednosti:

- dominantne talasne dužine λ (nm)
- čistoće boje \check{C} (%) i
- svetloće, sjajnosti Y (%).

Dominantna talasna dužina i čistoća zajedno predstavljaju pokazatelje hromatičnosti.

CIE komisija se saglasila da se sve boje daju preko smeše tri boje (crvena, zelena, plava). Na slici 10 su prikazane standardne CIE krive za smeše boja.



Slika 10. Standardne CIE krive za smeše boja (Pribiš, 1980)

Veličine \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , su trisimulusne vrednosti spektralne boje date talasne dužine. Kriva \bar{x} odgovara crvenom filteru, kriva \bar{y} zelenom, a kriva \bar{z} plavom filteru. Na osnovu ovoga može se zaključiti da su za određivanje neke boje potrebna tri broja. Zbog toga se uvode veličine x , y , z koje se zovu trihromatski koeficijenti. Veličine x , y , z se izračunavaju po sledećim formulama:

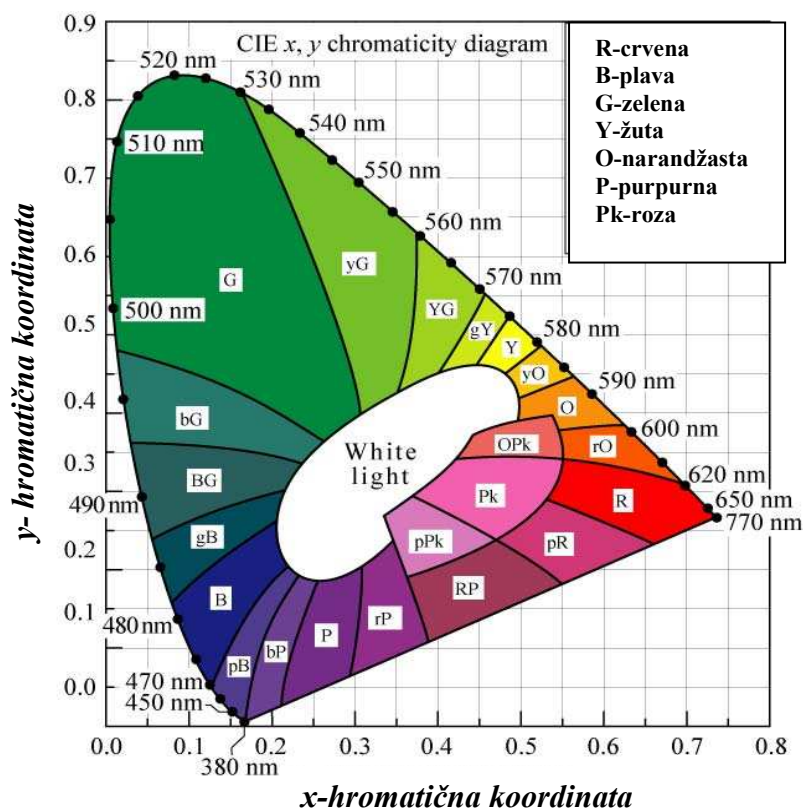
$$x = \frac{\bar{x}}{x + y + z} \quad y = \frac{\bar{y}}{x + y + z} \quad z = \frac{\bar{z}}{x + y + z}$$

$$x + y + z = 1$$

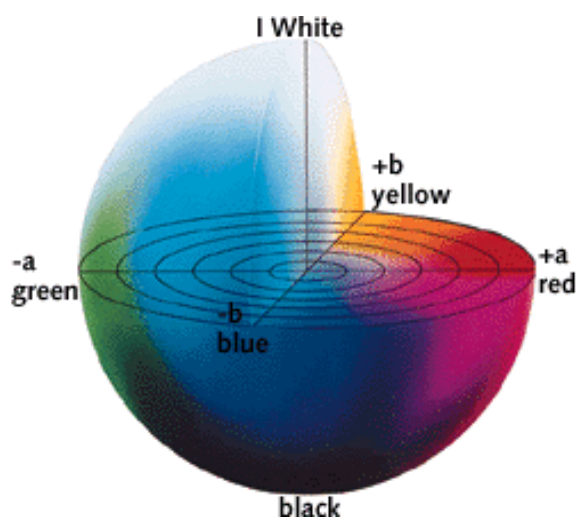
Pošto je zbir trihromatskih koeficijenata jedinica, za definisanje boje su potrebna samo dva koeficijenta, najčešće su to koeficijenti x i y .

Boje se mogu predstaviti grafički, na osnovu vrednosti x i y u vidu dijagrama hromatičnosti i prostorno, kao što je prikazano na slici 11.

a) dijagram hromatičnosti p CIE x, y sistemu



b) prostorni prikaz boje



Slika 11. Prikaz boje: a) pomoću dijagrama hromatičnosti i b) u prostoru

(www.lightemittingdiodes.org)

Kriva dobijena na osnovu vrednosti x i y na dijagramu hromatičnosti se naziva spektralnom krivom. Boje koje se nalaze u delu dijagrama iznad prave koje spajaju tačku C sa tačkama 400-700 nm zovu se spektralne boje, dok su one koje se nalaze u trouglu između tačke C, 400 i 700 nm nespektralne boje.

Koeficijenti x i y za primarne boje su:

Crvena $x = 1$ $y = 0$

Plava $x = 0$ $y = 0$

Zelena $x = 0$ $y = 1$

Sa slike 11 se vidi da su ove tačke izvan oblasti realnih boja. Trougao koji čine ove tačke uključuje i spektralnu krivu, te se sve realne boje mogu odrediti kao smeša tri primarne boje. Površina unutar spektralne krive zove se oblast realnih boja. Da bi se za neku boju našao udeo pojedinih komponenti koje mešanjem daju tu boju, potrebno je naći vrednost X , Y , Z .

Tačka C predstavlja standardni izvor svetlosti tj. zamenjuje dnevnu svetlost i zove se „bela tačka“.

Dominantna talasna dužina se određuje na osnovu trihromatskih koeficijenata x i y . Odgovarajuća tačka se ucrtava u dijagram hromatičnosti. Ova tačka se spaja sa tačkom C uz produžavanje prave do preseka sa spektralnom krivom. Na mestu preseka očitava se odgovarajuća talasna dužina za datu boju. U slučaju da se tačka nalazi ispod tačke C, tako da se prava koja ih spaja seče sa pravom koja spaja krajeve spektralne krive, prava se produžava u suprotnom smeru (na gore) i na tom preseku sa spektralnom krivom određuje se dominantna talasna dužina.

Drugo svojstvo boje je **čistoća**. Ona se u kvantitativnom smislu definiše kao razdaljina dotične tačke od „bele tačke“. Čistoća je najveća ako je tačka na spektralnoj krivoj (100 %) i tada se radi o čistoj boji. Što je tačka bliže izvoru C, čistoća se smanjuje (čistoća „bele tačke“ je 0 %).

Treće svojstvo boje je **svetloća/sjajnost**. Sjajnost je svojstvo koje omogućava da se neka boja klasifikuje u smislu ekvivalentnosti sa osećajem koje izaziva neki član niza neutralnog „sivog“. Po CIE sistemu svetloća se određuje na osnovu veličine Y .

Po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu boja se definiše preko psihometrijske svetlosti (L^*) ili svetloće boje, psihometrijskog tona (a^*) (prvenstveno udela crvene i zelene boje) i psihometrijske hrome (b^*) (prvenstveno udela udela plave i žute boje).

Vrednost „a“ je funkcija X i Y , a vrednost „b“ funkcija Z i Y u CIE sistemu (Robertson, 1977).

Sastav masnih kiselina semena i ulja

Masnokiselinski sastav semena uljane tikve zavisi ne samo od varijeteta već i od uslova uzgoja, kao i od stepena zrelosti semena. Seme *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca* (golosemena tikva sa područja Štajerske) sadrži više od 80% nezasićenih masnih kiselina, sa posebno visokim udelom polinezasićenih masnih kiselina, tabela 4. Dominantne masne kiseline su linolna, oleinska, palmitinska i stearinska, koje zajedno čine 98,1-98,7% od ukupnih masnih kiselina (Murkovic i sar., 1996; Fruhwirt i Hermetter, 2007).

Tabela 4. Prikaz dominantnih masnih kiselina u semenu uljane tikve golice* (Murkovic i sar., 1996)

Masna kiselina	25 (% m/m)	Srednja vrednost (% m/m)	75 (% m/m)
Miristinska 14:0	0,1	1,1	1,2
Palmitinska 16:0	11,4	12,0	13,3
Stearinska 18:0	4,8	5,7	6,7
Oleinska 18:1	28,6	33,3	38,1
Linolna 18:2	43,8	48,6	52,4

* podaci prikazuju srednju vrednost od 100 različitih linija u oplemenjivanju, sa udelom od 25 i 75 % zastupljenosti

Sastav masnih kiselina ulja semena uljane tikve golice je pokazao veoma sličan masnokiselinski profil, koji se sastoji uglavnom od nezasićenih masnih kiselina. Analiza ulja je pokazala da je sadržaj polinezasićenih masnih kiselina ($45,6 \pm 5\%$) znatno viši od sadržaja mononezasićenih masnih kiselina ($35,9 \pm 10\%$) ili zasićenih masnih kiselina ($18,5 \pm 20\%$). Takođe treba naglasiti da ni seme, kao ni ulje uljane tikve ne sadrže eruka kiselinu, a da je relativan udeo oleinske kiseline uvek u negativnoj korelaciji sa udelom linolne kiseline. Zbog toga, uljane tikve koje se beru u kasnu jesen, a samim tim i kad su temperature niže, sadrže više linolne a manje oleinske kiseline (Fruhwirt i sar., 2003).

U tabeli 5 dat je sastav masnih kiselina tikvinog ulja prema raznim autorima, kao i sastav prema našim propisima (Pravilnik, 2006) kojem ulja moraju odgovarati pri stavljanju u promet.

Visok sadržaj linolne kiseline je važna nutritivna karakteristika ulja semena uljane tikve. Linolna kiselina je esencijalna masna kiselina za ljudski organizam, potrebna za formiranje ćelijskih membrana, vitamina D i različitih hormona (Watkins, 2005; Simopoulos, 2002; Innis, 1996). Tikvino ulje pripada grupi ulja oleinsko-linolnog tipa. Tipičan sadržaj ove dve dominantne masne kiseline u sastavu hladno ceđenog ulja semena uljane tikve sorte Olinka sa

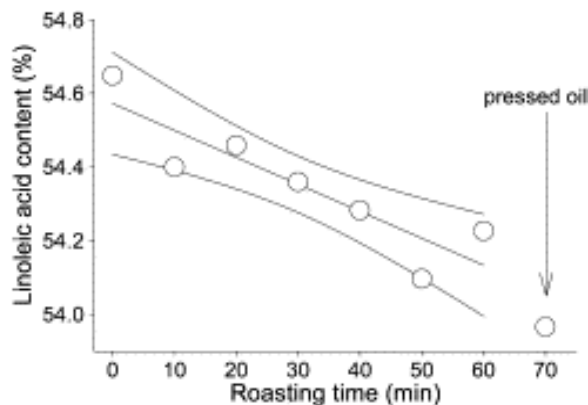
naših područja je sledeći: oleinska kiselina 39-44%, a linolna 39-43% (Romanić i sar., 2008; Vukša i sar., 2003)

Tabela 5. Sastav masnih kiselina ulja semena tikve (% m/m)

Masna kiselina	(Karlović i sar., 2001)	(Nederal Nakić i sar., 2006)	(Ryan i sar., 2007)	(El-Adawy i Taha) 2001	(Parry i sar., 2006)	(Pravilnik, 2006)
C _{14:0}	0,11	0,10	-	0,17	0,1	< 0,2
C _{16:0}	11,86	12,01	14,0	13,4	8,4	6,2 – 15,9
C _{18:0}	7,30	5,25	6,93	9,96	6,4	5,2 – 17,0
C _{20:0}	0,56	0,32	1,43	-	-	-
C _{22:0}	0,18	0,08	0,17	-	-	< 0,6
Ukupno zasićenih	20,01	17,76	22,53	23,53	15,9	-
C _{16:1}	0,11	0,13	0,16	0,44	0,1	< 0,2
C _{18:1}	40,55	35,12	35,80	20,4	36,3	20,4 – 55,0
C _{20:1}	0,18	0,09	0,21	-	0,4	< 0,1
Ukupno mononezasićenih	40,84	35,34	36,4	20,84	36,8	-
C _{18:2} ω-6	38,61	46,58	40,70	55,6	47,2	34,3 – 65,2
C _{18:3} ω-3	0,18	0,25	0,34	-	0,2	< 0,3
Ukupno polinezasićenih	38,79	46,83	41,0	55,6	47,4	-

Murkovic i sar. (2004) su ispitivali uticaj procesa pečenja na promenu sastava masnih kiselina semena tikve golice. Prema njihovim rezultatima u sirovom semenu tikve golice u značajnim količinama su bile prisutne četiri masne kiseline: palmitinska (5,43%), stearinska (12,4%), oleinska (27,6%) i linolna (54,6%). Tokom procesa pečenja samo se sadržaj linolne kiseline smanjio sa 54,6 % na 54,2 %. Naknadno, za vreme koje je bilo neophodno za prenos

pečenog semena na prese, redukcija linolne kiseline se nastavila do krajnjeg nivoa od 54 %, slika 12.



Slika 12. Smanjenje sadržaja linolne kiseline tokom procesa pečenja semena tikve golice (Murkovic i sar., 2004)

Fizičko-hemijske karakteristike ulja

Podaci raznih autora o fizičko-hemijskim karakteristikama, koje su neophodne za identifikaciju ulja semena tikve, navedeni su u tabeli 6.

Tabela 6. Fizičko-hemijske karakteristike ulja semena tikve

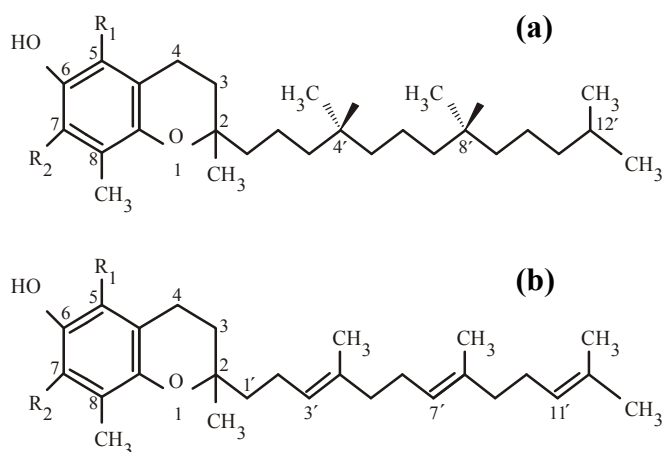
Pokazatelj	(Karleskind, 1996)	(Dimić, 2000)	(Vukša i sar., 2003)	(Parry i sar., 2006)	(Szabó et. al., 2006)
Relativna zapr. masa (20°/voda 20 °C)	-	0,921	0,9251	0,920	0,918-0,927 (15°C)
Indeks refrakcije (n_{D}^{20})	1,472	1,4725	-	1,4721 (25°C)	-
Indeks refrakcije (n_{D}^{40})	-	-	1,465	-	1,4714-1,4740
Viskozitet pri 37,5 °C (c.p.)	31,1	-	-	-	-
Jodni broj (g/100g)	117	122	103	-	113-134
Saponifikacioni broj (mgKOH/g)	187	195	184	-	185-197

BIOLOŠKI AKTIVNE KOMPONENTE ULJA SEMENA TIKVE

Najbitniji sastojci, na bazi kojih se sagledava nutritivna vrednost tikvinog ulja, predstavljaju razne biološki aktivne komponente, kao što su: tokoferoli, steroli, karotenoidi, fenolna jedinjenja i dr. Ovi sastojci, naime, iako su prisutni u veoma malim količinama u ulju, imaju veliki metabolički značaj u organizmu, ispoljavajući antioksidativno dejstvo, antiradikalisku aktivnost, vitaminsko delovanje, zaštitni efekat i sl.

Vitamini

Tokoferoli su najznačajniji lipofilni antioksidansi pronađeni u semenu i ulju uljane tikve. Na slici 13 su prikazani izomerni oblici tokoferola i tokotrienola.



Supstituent	Tokoferol - T	Tokotrienol - T-3
$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; 5, 7, 8 - trimetil	α - T	α - T-3 (ξ - t)
$R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; 5, 8 - dimetil	β - T	β - T-3 (ϵ - t)
$R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$; 7, 8 - dimetil	γ - T	γ - T-3 (π -)
$R_1 = R_2 = \text{H}$; 8 - monometil	δ - T	δ - T-3

Slika 13. Strukturne formule tokoferola (a) i tokotrienola (b)

(Kamal-Eldin i Appelqvist, 1996)

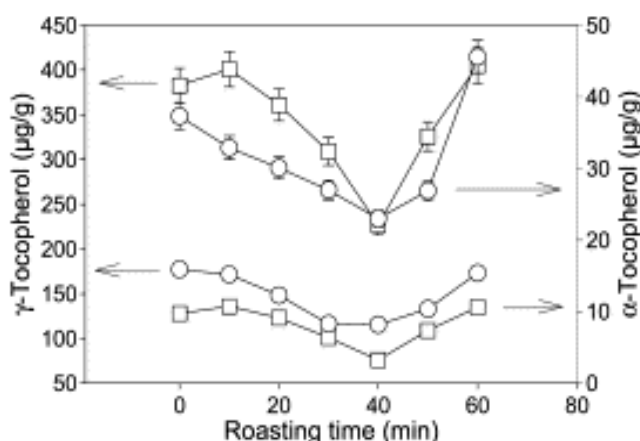
Biološka funkcija tokoferola, posebno α -izomera je izuzetno značajna, budući da u organizmu ispoljava vitaminsko delovanje. α -tokoferol, poznat kao vitamin E, štiti nezasićene masne kiseline od oksidacije *in vivo*, tj. u metaboličkom procesu (Kamal-Eldin i Appelqvist, 1996; Elmadfa i Wagner, 1997).

Prema Ryan i sar. (2007) tokoferoli su liposolubilni antioksidansi koji deluju kao „skevendžeri“ (hvatači) lipidskih peroksil radikala. Utvrđeno je da je sadržaj tokoferola u hrani u inverznoj zavisnosti sa mortalitetom od kardiovaskularnih bolesti. Osim toga, tokoferoli, zbog njihovog zaštitnog dejstva od oštećenja slobodnim radikalima, imaju pozitivnu ulogu u prevenciji Alzheimerove bolesti i kancera (Tucker i Townsend, 2005).

Semenke uljane tikve sadrže značajne količine derivata vitamina E i ostalih izomernih oblika tokoferola, kao i tokotrienola. Dominantni izomeri su γ - i α -izomeri, sa količinom tokoferola 5-8 puta većom u odnosu na tokotrienole (Murkovic i sar., 2004). S obzirom na fiziološki značaj tokoferola (Azzi i sar., 2003), njihov visok sadržaj je postavljen kao cilj u novim selekcionim linijama. Murkovic i sar. (1996) su analizirali 100 različitih selekcionih linija i utvrdili da sadržaj γ -tokoferola varira od 41 do 620 mg/kg suvog semena, a α -tokoferola od tragova do 91 mg/kg. Odnos između γ - i α -tokoferola je varirao u širokom opsegu među selekcionim linijama i iznosio je između 5 i 10, ukazivajući na to da biosinteza ova dva tokoferola nije međusobno uslovljena.

Tikvino ulje, takođe, ima prilično visok sadržaj ukupnih tokoferola. Ustanovljeno je, međutim, da ulja iz različitih proizvodnih partija sadrže različite količine tokoferola, ali uvek sa dominantnom količinom γ -tokoferola. Po literaturnim podacima ulja visokog kvaliteta iz semena uljane tikve sadrže γ -tokoferol i do 800 mg/kg ulja (Fruhvirt i sar., 2003). Sadržaj α -tokoferola je nađen između 18 i 282 mg/kg ulja, dok minorni β - i δ -izomeri nisu detektovani (Fruhvirt i sar., 2003; Suturović i Marjanović, 1998).

Murkovic i sar. (2004) su ustanovili promene sadržaja tokoferola u devičanskom ulju kao rezultat pečenja semena. Prema njihovim podacima sadržaj vitamina E tokom prvih 40 min pečenja se smanjio za oko 30%, da bi se zatim povećavao do skoro istog nivoa kao na početku procesa pečenja poslednjih 20 minuta, slika 14.



Slika 14. Koncentracioni profil α - i γ - tokoferola tokom procesa pečenja semena tikve (Murkovic i sar., 2004)

Uticaj pečenja na povećanje sadržaja ukupnih tokoferola u ulju potvrdila su i istraživanja Romanić i sar. (2009). Ova činjenica ukazuje na neophodnost optimizacije procesa termičke obrade semena, kako bi sadržaj tokoferola u ulju bio što veći. Za razliku od devičanskog ulja, na sadržaj tokoferola kod hladno ceđenog ulja nije moguće uticati procesom proizvodnje, budući da se ne primenjuje nikakav termički tretman sirovine pre presovanja.

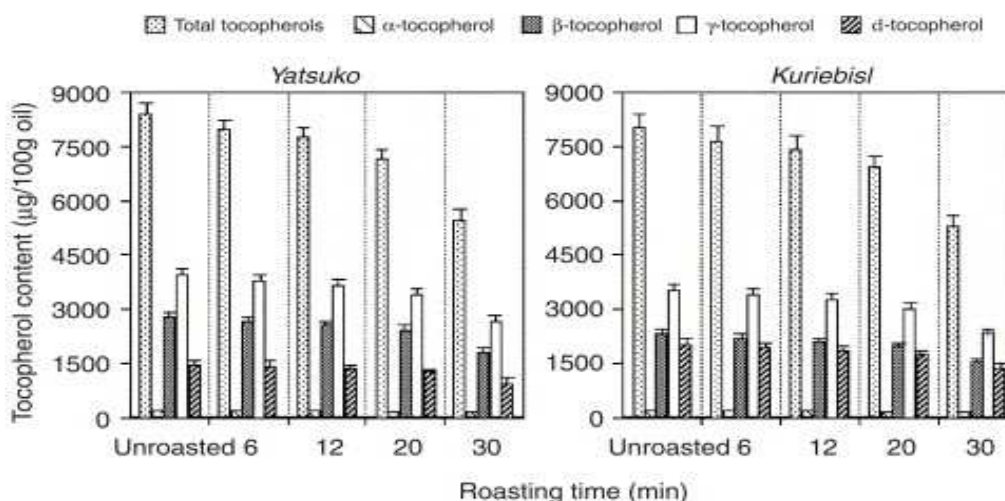
Tokoferoli su veoma rasprostranjeni prirodni antioksidansi i njihov sadržaj zavisi od vrste ulja, odnosno sastava masnih kiselina. Sadržaj tokoferola u ulju zavisi, takođe, i od uslova proizvodnje (Shahidi i Shukla; 1996, Willner i sar., 1997). Literaturni podaci o sadržaju ukupnih tokoferola u ulju semena tikve su različiti, međutim γ -tokoferol je uvek dominantni izomer. Prema podacima Neđeral Nakić i sar. (2006) prosečna vrednost ukupnih tokoferola devičanskog ulja dobijenog pri industrijskim uslovima od semena sa ljuskom i semena golice je bila 652 ± 80 i 454 ± 48 mg/kg, respektivno. Peredi i Balogh (2005) su objavili podatak o sadržaju ukupnih tokoferola od 120 do 620 mg/kg, prosečno oko 430 mg/kg, pri čemu je udeo γ -tokoferola iznosio 85-90%. Po podacima Parryja i sar. (2006) sadržaj ukupnih tokoferola u ulju od pečenog semena tikve je iznosio 625,6 $\mu\text{mol/kg}$.

Prema Stevensonu i sar. (2007) sadržaj ukupnih tokoferola u ulju 12 kultivara tikve se kretao u intervalu od 752 do 1.234 mg/kg. Uzorci ulja su dobijeni superkritičnom tečnom i ubrzanom solvent ekstrakcijom. U ulju semena tikve izdvojenom ekstrakcijom pomoću petroletra Nyam i sar. (2009) su ukupne tokoferole našli u količini od 806,5 mg/kg, od čega je udeo γ -izomera iznosio $613,2 \pm 1,17$, a α -izomera $151,9 \pm 1,84$ mg/kg. U hladno presovanom

ulju semena tikve sadržaj ukupnih tokoferola, prema Tuberoso i sar. (2007), je iznosio $508,1 \pm 17,4$ mg/kg, od čega γ -izomer $423,1 \pm 14,8$, a α -izomer $71,4 \pm 2,1$ mg/kg.

Alternativni postupak pečenja semena je mikrotalasno pečenje. Mikrotalasi su nejonizujuća energija, koja može da generiše toplotu duboko unutar medijuma molekularnom frikcijom u naizmeničnom magnetnom polju (Yoshida i sar., 2006).

Yoshida i sar. (2006) su izlagali seme dve japanske kulture uljane tikve (*Cucurbita* spp) - *Yatsuko* i *Kuriebis1* mikrotalasima pri frekvenciji od 2450 MHz u mikrotalasnoj peći i analizirali izdvojeno ulje iz pečenog semena. Temperatura semena se povećavala od 25 °C, pre mikrotalasnog tretmana, na 93,2; 117,5; 124,3 i 132,5 °C nakon 6, 12, 20 i 30 minuta izlaganja mikrotalasima, respektivno. Prema njihovim rezultatima dominantni tokoferoli (β -, γ - i δ -izomeri) su i nakon 20 minuta mikrotalasnog pečenja zaostali u količini većoj od 85 % ukupnih tokoferola, slika 15.



Slika 15. Promene sadržaja ukupnih i pojedinačnih tokoferola tokom mikrotalasnog pečenja semena (Yoshida i sar., 2006)

Iako su različite komponente vitamina B pronađene u samom plodu tikve (Mansour i sar., 1993b), trenutno ne postoje podaci o njihovom prisustvu u semenu ili odgovarajućem ulju.

Pigmenti

Pored derivata vitamina E, vitamin A i različiti karotenoidi takođe su detektovani u semenu i ulju semena uljane tikve, kao i u rezidualnom ulju koje zaostaje u pogači nakon presovanja. Dominantan karotenoid detektovan u ulju semena uljane tikve goliće je lutein (71%), zatim β -karoten (12%) i kriptoksantin b (5,3%). U ostatku nakon presovanja ulja utvrđen je sličan sastav, sa luteinom kao dominantnim karotenoidom, praćenim sa β -karotenom (Fruhwirt i Hermetter, 2007). Tuberoso i sar. (2007) su u hladno presovanom ulju semena tikve našli β -karoten u količini od $5,5 \pm 0,1$ mg/kg, a hlorofile u količini od $30,8 \pm 0,2$ mg/kg. β -karoten je, takođe vredna biološki aktivna komponenta ulja, budući da poseduje provitaminsko i antioksidativno delovanje (Johnson, 2001; Pićurić-Jovanović i Milovanović, 2005).

Novija istraživanja su ukazala na činjenicu da se procesom prerade može povećati dostupnost karotenoida omekšavanjem ćelijskih zidova i denaturacijom kompleksa proteina sa karotenoidima pod uticajem toplote, što omogućava oslobađanje karotenoida iz matriksa. Ipak, preporučuje se optimizacija parametara procesa termičke obrade radi povećanja dostupnosti karotenoida bez njihove veće degradacije (Rodriguez-Amaya, 2003).

Fenolna jedinjenja

Fenolna jedinjenja su veoma rasprostranjeni proizvodi sekundarnog metabolizma biljaka. Poznat je veoma velik broj fenolnih jedinjenja, polifenola, koji se po svojoj strukturi veoma razlikuju, od jednostavnih molekula, kao što su fenolne kiseline, do visoko polikondenzovanih jedinjenja, kao što su tanini. U svojoj strukturi sadrže aromatični prsten sa jednom ili više hidroksilnih grupa (Pićurić-Jovanović i Milovanović, 2005; Boscou, 2006).

Fenolna jedinjenja, čije su glavne karakteristike vicinalne OH grupe i konjugovane dvostruke veze, npr. fenolne kiseline, hidroksicinamati, flavonoidi, flavonoli, katehini i dr., koja imaju jedinstvene hemijske osobine formiranja relativno stabilnih rezonantnih hibrida slobodnih radikala, se smatraju dobrim antioksidantima hrane (Kalt, 2005).

U sastavu semena i ulja tikve fenoli su posebno cenjena i poželjna grupa jedinjenja, koja zahvaljujući značajnim antioksidativnim svojstvima znatno doprinose povoljnim nutritivnim i hemijskim karakteristikama ulja. Antioksidativna aktivnost polifenola se pripisuje postojanju *o*-dihidroksi fenolne strukture, koja ima veliku sposobnost obrazovanja

helata sa metalnim jonima i na taj način inhibira nastanak kiseoničnih radikala. Polifenoli poseduju antioksidativnu aktivnost za alkoksil i peroksil radikale i regenerišu α -tokoferol tako što redukuju tokoferil radikal. Zahvaljujući ovim svojstvima polifenoli povećavaju stabilnost lipida, a u organizmu stabilnost lipoproteina niske gustine - LDL-a. Njihov doprinos u prevenciji kardiovaskularnih oboljenja i mogućoj terapijskoj ulozi se može pripisati, osim antioksidativnim sposobnostima, i drugim metaboličkim procesima (Bors i sar., 1990; Virgili i sar., 2001; Kroon i Williamson, 2005; Choe, 2008).

Fenolna jedinjenja, osim antioksidativnih, pokazuju i druga veoma važna svojstva, kao što su hormonska (estrogeni ili antiestrogeni efekti). Pored toga, među njima ima i jedinjenja sa potencijalnim antikancerogenim i kardioprotektivnim indikacijama (zaštitnim dejstvom na kardiovaskularni sistem), a neka poseduju i antimikrobna i antivirusna svojstva. Ustanovljeno je da rafinacija ulja dovodi do smanjenja antioksidativnog kapaciteta, te nerafinisana devičanska ulja su bogatija ovim sastojcima i imaju znatno veću vrednost u odnosu na rafinisana ulja. Ovo je posebno ispitano kod maslinovog ulja. Rafinisano maslinovo ulje je pokazalo značajno niži antioksidativni kapacitet u poređenju sa svežim devičanskim maslinovim uljem (Fruhvirt i sar., 2003).

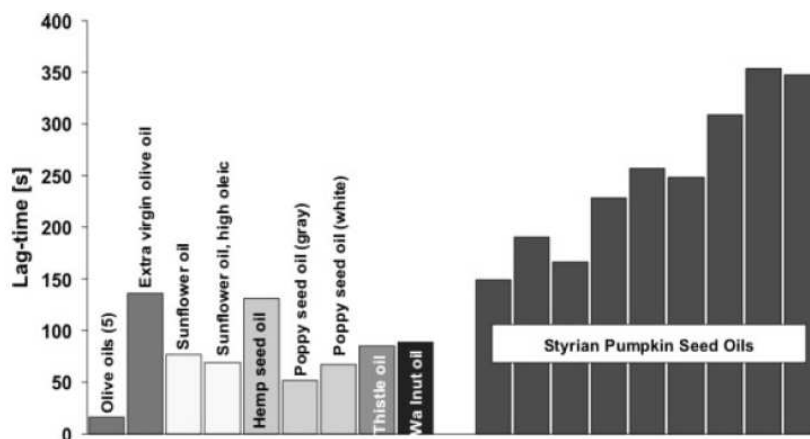
Prema rezultatima Lončar i sar. (2007) su, takođe, znatno veće količine slobodnih fenolnih kiselina i ukupnih fenola nađene u semenu tikve golice koje je bilo izloženo toploti i mikrotalasima, u odnosu na nepečeno seme.

Popović i sar. (2006) su utvrdili da način dobijanja ulja iz semena uljane tikve golice ne utiče bitnije na intenzitet lipidne peroksidacije i na produkciju $\text{OH}\cdot$ radikala, međutim, najbolji antiradikalni kapacitet je pokazao ekstrakt nepečene semena uljane tikve golice. Po ovim svojstvima tikvino ulje je bilo bolje čak i od devičanskog maslinovog ulja.

Utvrđeno je da su polarni ekstrakti semena štajerske uljane tikve i odgovarajućih ulja posedovali značajan antioksidativni kapacitet, koji je bio viši što je rastvarač koji je korišćen bio polarniji. Značajna frakcija (do 40%) celokupnog antioksidativnog kapaciteta ulja je bila posledica njegovih polarnih komponenti. Ovaj „polarni antioksidativni kapacitet“ je u veoma dobroj korelaciji sa ukupnim sadržajem fenola u ulju ($r = 0,91$; $p < 0,001$) (Fruhvirt i sar., 2003).

Prema Fruhvirt i sar. (2003), iako su ulja semena štajerske uljane tikve pokazivala značajne razlike u svom antioksidativnom kapacitetu (slika 16), ova ulja su imala u najmanju ruku jednak, ako ne i viši antioksidativni kapacitet u odnosu na sva ostala jestiva ulja u njihovoj studiji. Razlike među tikvinim uljima su većinom uzrokovane razlikama u procesu dobijanja, koji je uglavnom manuelan i šaržni. Stoga, ovi autori predlažu antioksidativni

kapacitet kao nov značajan kriterijum kontrole kvaliteta s obzirom na stabilnost i održivost ovih ulja.



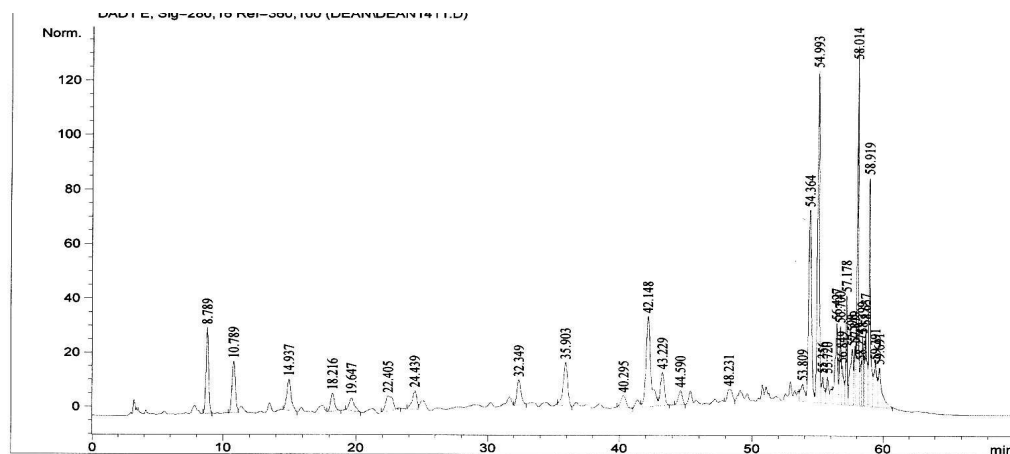
Slika 16. Uporedni rezultati ukupnog antioksidativnog kapaciteta uzoraka štajerskog tikvinog ulja i drugih prirodnih jestivih ulja (Fruhvirt i sar., 2003).

Detaljna istraživanja sastava i distribucije fenolnih kiselina u semenu, pogači i pokožici (opni) semena uljane tikve golicе (*Cucurbita pepo* cv. Olinka) izvršila je grupa autora Peričin i sar. (2009). Po njihovim rezultatima u semenu uljane tikve 63,1% fenolnih kiselina je nađen u esterifikovanom obliku, a dominantne kiseline su bile p-hidroksibenzoeva i kafeinska (slika 17).

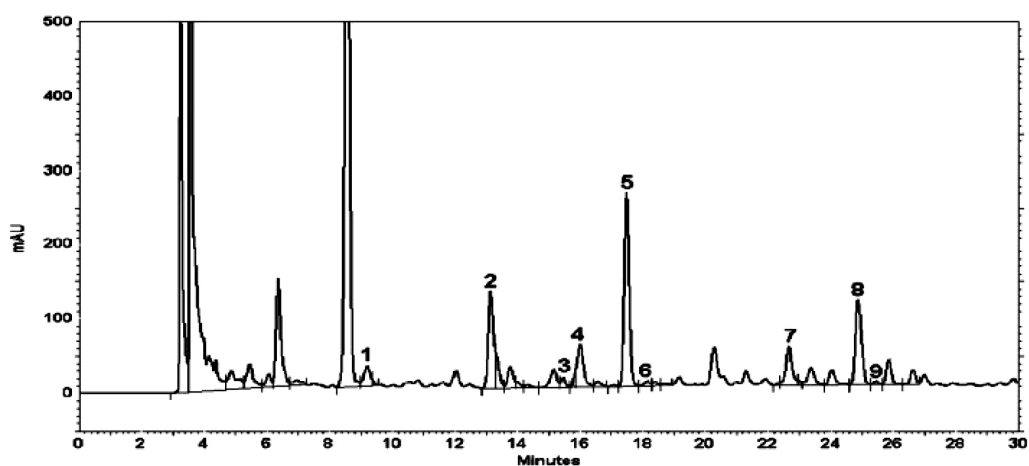
Nyam i sar. (2009) su analizirali sastav fenolnih kiselina ulja semena tikve izdvojenog ekstrakcijom pomoću petroletra. Njihov ukupan sadržaj iznosio je 18,7 mg/kg sa dominantnom vanilinskom ($6,0 \pm 0,04$) i kafeinskom kiselinom ($4,1 \pm 0,01$ mg/kg).

Lončar i sar. (2008) su seme uljane tikve golicе (*Cucurbita pepo* cv. Olinka) izlagali mikrotalasima frekvencije 2450 MHz u trajanju od 5, 10, 15, 20 i 25 minuta. Poželjne senzorske karakteristike semena su postignute nakon 10 minuta mikrotalasnog tretmana. Sadržaj ukupnih fenola se značajno povećavao sa produžavanjem vremena izlaganja semena mikrotalasima; od 7 do 76% nakon 10 i 20 minuta. Estarski vezanih kiselina je detektovano manje od slobodnih, što može biti posledica slučajne i postepene hidrolize estara mikrotalasima. Odnos slobodna/estarski vezana kiselina je bio od 2:1 za p-kumarinsku kiselinu do 15:1 za protokatehinsku kiselinu. Od kiselina u slobodnom stanju najzastupljenija

je bila hlorogenska kiselina. Hromatogrami tretiranog semena su znatno kompleksniji (slika 18) u odnosu na netretirano seme (slika 17).



Slika 17. Hromatogram fenolnih kiselina oslobođenih iz estara semena uljane tikve (Peričin i sar., 2009)



Slika 18. Hromatogram hidrolizata rastvornih estara fenolnih kiselina u vodenoj fazi u semenu tikve tretiranom mikrotalasima u trajanju od 10 min (Lončar i sar., 2008)

Prema Yoshida i sar. (2006) manji broj kiselina nakon mikrotalasnog tretmana može biti posledica različite pripreme uzoraka, kao i razgradnje estara i/ili stvaranja nekih kompleksa sa proteinima i ugljenim hidratima, na koji način se tumači i smanjenje sadržaja fosfolipida.

Literaturni podaci o sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja se odnose, uglavnom, na ulje dobijeno od pečenog semena i kreću se od 9,6 (Parry i sar., 2006) i 15,9

(Haiyan i sar., 2007) do 24,6 mg/kg (Siger i sar., 2008). Ukupne fenole u nešto većim količinama u rasponu od 24,71 do 50,93 mg/kg, kao ekvivalente galne kiseline, našli su Anđelković i sar. (2010). Individualni fenoli su bili tirozol, vanilinska kiselina, vanilin, luteolin i sinapinska kiselina.

Steroli

Seme uljane tikve golice sadrži oko 1,5-1,9 mg/g suvog semena fitosterola, dok je njihov sadržaj u odgovarajućem ulju veći i iznosi od 3,5-4,0 mg/g ulja. Za razliku od većine jestivih ulja kod kojih su dominantni Δ^5 -steroli, dominantni steroli u ulju semena tikve golice su Δ^7 -steroli. Analizom 19 autentičnih uzoraka ulja semena štajerske uljane tikve, proizvedenih procesom presovanja, dobijeni su slični rezultati. Iako je apsolutni sadržaj fitosterola donekle varirao, međusobni odnos različitih fitosterola je bio gotovo identičan (Fruhwirt i Hermetter, 2007).

Za mnoge biljne homologe holesterola (fitosteroli i fitostanoli) smatra se da imaju efekat snižavanja holesterola, te za ulja koja su bogata ovim supstancama može se reći da imaju veću nutritivnu vrednost.

Iako većina sterola nema antioksidativno dejstvo, Δ^5 -avenasterol, fukosterol, i citrostadienol su efikasni antioksidansi u uljima zagrejanim na 180 °C. Naime, u zagrejanim uljima oni pokazuju antipolimerizacionu aktivnost. Mehanizam njihovog antioksidativnog delovanja podrazumeva sledeće: alilna metil grupa bočnog lanca donira vodonikov atom i proizvodi slobodni radikal koje je stabilizovan izomerizacijom do tercijarnog alilnog slobodnog radikala. Etiliden grupa ($\text{CH}_3\text{-CH=}$) bočnog lanca sterola esencijalna je za odvijanje antipolimerizacionog efekta na višim temperaturama (Wanasundara i Shahidi, 2005).

NUTRITIVNA I FARMAKOLOŠKA SVOJSTVA SEMENA I ULJA ULJANE TIKVE

Tikve, *Cucurbita* spp. vrste iz „novog sveta“, poznate u Evropi od ranog 16-og veka (Janick i Paris, 2006), su cenjene po svojim nutritivnim kvalitetima, a po shvatanjima današnjih potrošača tikvino ulje je dobilo status „zdravog ulja“.

Tikva se u tradicionalnoj-narodnoj medicini koristi od davnina, a u poslednjih nekoliko decenija se sve više ispituje, kako seme, tako i ulje. Dolazi se do podataka o njenim korisnim svojstvima i pozitivnom efektu na niz bolesti, kao što su dijabetes, hipertenzija, tumor, visok holesterol itd. (Caili i sar., 2006).

Seme, zahvaljujući sadržaju celuloze, poseduje purgativno dejstvo tj. ima ulogu „čišćenja“ organizma, a poseduje takođe i diuretsko dejstvo, deluje umirujuće i olakšavajuće. U zimskom periodu pri konzumiranju semena uljane tikve, zahvaljujući vitaminima i mineralima, povećava se otpornost organizma prema infekcijama, stiče se mentalna svežina i vitalnost (Berenji, 1999).

Cucurbitin i L-triptofan su dve važne aminokiseline pronađene u proteinima zrna tikve. Cucurbitin pokazuje antiparazitsku aktivnost u *in vitro* testu. Ovaj efekat je potvrđen u eliminisanju različitih parazita iz ljudskog organizma što se često javlja u Aziji i Africi (Kreft i sar., 2002).

Ulje semena tikve pripada grupi ulja visoke nutritivne vrednosti zbog povoljnog sastava masnih kiselina i raznih bioaktivnih komponenata koje pokazuju određene pozitivne efekte u ljudskom organizmu delujući: antiinflamatorno, diuretski, antimikrobno, zatim blokiraju slobodne radikale, ublažavaju negativne simptome pri benignoj hiperplaziji (uvećanju) prostate, blagotvorno deluju na kardiovaskularni sistem i dr. (Sabo i sar., 2006; Fruhwirt i Hermetter, 2007). Harvath i Bedo (1988) su ustanovili da je učestalost hipertenzije, ateroskleroze i hipertrofije prostate smanjena kod ljudi koji konzumiraju tikvino ulje. Al-Zuhair i sar. (1997) su dokazali da se smanjuju štetni efekti lekova, ukoliko se ulje semena tikve koristi u kombinaciji sa lekovima za snižavanje nivoa holesterola u plazmi.

Svojim dovoljno visokim sadržajem tokoferola seme uljane tikve, takođe, značajno doprinosi dnevno preporučenim dozama od strane Nemačkog društva nutricionista. Naime, Nemačko udruženje za ishranu preporučuje dnevni unos od 48 mg γ -tokoferola i 8 mg α -tokoferola (Deutsche Gesellschaft, 1991). Ove preporučene dnevne doze mogu biti

zadovoljene svakodnevnim konzumiranjem 77g ulja i 88g semenki sa visokim sadržajem γ - i α -tokoferola, respektivno (Murkovic et. al., 1996). S obzirom na visok sadržaj tokoferola u ulju semena uljane tikve golice, ovaj unos se može smanjiti duplo ili trostruko, kako bi se zadovoljile dnevne potrebe. U semenu se takođe nalaze i polarni antioksidansi, koji se nakon procesa proizvodnje nalaze u odgovarajućem tamnocrveno-zelenom ulju. Prema dosadašnjem saznanju, seme i ulje uljane tikve pokazuju veoma pozitivne indikacije u snižavanju holesterola plazme, kao i benignom uvećanju prostate (Fruhvirt i Hermetter, 2007).

Efekat snižavanja holesterola

Za mnoge fitosterole i fitostanole se smatra da imaju efekat snižavanja holesterola. Uključivanje fitosterola u ishranu, po svemu sudeći, ima isti značaj za snižavanje nivoa holesterola kao i smanjenje unosa zasićenih masti. S obzirom na to da su fitosteroli prisutni, kako u semenu tako i u ulju tikve, može se smatrati da ove komponente zajedno sa visokim sadržajem linolne kiseline mogu ispoljavati pozitivne zdravstvene efekte kod bolesti kao što je ateroskleroza (Ostlund i Lin, 2006; Fruhwirt i Hermetter, 2007).

Benigno uvećanje prostate (BHP)

Najčešće spominjano lekovito svojstvo semena i ulja tikve je vezano za blagotvorno delovanje pri regulaciji tegoba prouzrokovanih benignom hiperplazijom-uvećanjem prostate (BHP). Radi se o frekventnom benignom tumoru kod muškaraca, najčešće starijih od 50 godina, koji uzrokuje raznovrsnu urinarnu simptomatologiju. Predpostavljeni najvažniji aktivni sastojci tikvinog ulja su fitosteroli i to Δ^7 -sterol, koji deluje na regulaciju tonusa muskulature bešike i ublažava subjektivne simptome pri BHP (Schilcher, 1997; Schilcher, 1998).

Fruhvirt i Hermetter (2007) su detaljnom analizom literaturnih podataka, takođe, konstatovali da se ulje semena uljane tikve smatra značajnim fitoterapeutskim agensom u tretmanu BHP. Semenke uljane tikve sadrže značajne količine Δ^7 -sterola, bilo u slobodnom obliku ili povezane sa molekulima šećera. Lipidno-steroidni ekstrakt semena je pokazao da ima inhibitorni efekat u humanim fibroblastima prostate. Pored toga, potvrđeno je i antiinflamatorno dejstvo ovog ekstrakta. U ogleđima sa ljudima, potvrđeno je da je konzumiranje ulja semena uljane tikve u korelaciji sa smanjenjem BHP simptoma.

Ulje semena tikve se najčešće konzumira kao salatno ulje, ali i u savremenijem vidu terapijske primene, kao kapsulirano tikvino ulje. Tikvinom ulju se pripisuje i svojstvo jačanja potencije, ubrzavanja postoperativne rekonvalescencije i poboljšanja opšteg stanja organizma (Berenji, 2002).

KVARENJE I ODRŽIVOST ULJA

Kvarenje ulja i masti

Biljna ulja i masti su proizvodi ograničenog vremena trajanja i podležu raznim nepoželjnim promjenama na bazi hemijskih reakcija i enzimskih ili mikrobioloških procesa. Posledica svih ovih reakcija je kvarenje ulja i/ili masti. Svi procesi kvarenja do kojih dolazi u uljima i mastima se dele u dve velike grupe:

1. Enzimatski i mikrobiološki procesi kvarenja i
2. Hemijske reakcije, odnosno, neenzimatski procesi kvarenja (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980; Patterson, 1989).

U tabeli 7 navedene su vrste kvarenja ulja i masti sa karakterističnim proizvodima kvarenja i senzorskim promjenama.

Bez obzira o kojoj se vrsti kvarenja radi, posledice su iste: stvaraju se jedinjenja (posebno isparljiva karbonilna jedinjenja i niže molekularne masne kiseline) koja daju ulju neprijatan miris i ukus. Takvi proizvodi postaju neprihvatljivi u ishrani. Neka od nastalih jedinjenja tokom kvarenja su čak štetna po zdravlje (peroksidi, malondialdehid, polimeri) (Lepšanović i Lepšanović, 2000; Yagi, 1987; Auroma, 1998).

Tabela 7. Enzimski i hemijski procesi kvarenja ulja i masti (Dimić i Turkulov, 2000)

ENZIMSKI PROCESI	
1. enzimaska hidroliza - povećanje kiselosti - pojava mirisa i ukusa na sapun	2. dezmolitičke promene a) keto oksidacija - stvaranje metil-ketona - pojava mirisa na parfem b) oksidacija uz lipooksidazu - užglost - ukus na loj - miris na lak
HEMIJSKI PROCESI	
1. hemijska hidroliza 2. oksidacija a) autooksidacija b) foto-oksidacija c) termooksidacija 3. reverzija	- povećanje kiselosti <u>dezmolitičke promene</u> užglost, hidroperoksidi, karbonilna jedinjenja, nižemolekularne masne kiseline, epoksidi, keto-gliceridi, ukus na loj <u>polimerizacija</u> stvaranje polimera, užglost, ukus na loj, miris na lak hidroperoksidi užglost, karbonilna jedinjenja, diperoxidi, polimeri miris na ribu, seno, sirovinu

Oksidacija ulja – lipidna peroksidacija

Pri industrijskom dobijanju ulja tj. pri preradi semena redovno se javljaju u manjoj ili većoj meri procesi hemijske razgradnje (Patterson, 1989; Schaich, 2005; Shahidi i Zhong, 2005).

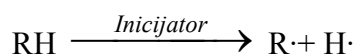
Procesi hemijske razgradnje, a naročito lipidna peroksidacija, su najčešći vid kvarenja ulja i masti. Zbog toga se, veoma često, kada je reč o kvarenju lipida, to odnosi na oksidativno kvarenje (Dimić i Turkulov, 2000).

Senzorski doživljaj što potrošači mogu da registruju jeste užglost i karakteriše je „loš-neprijatan“ miris i ukus, kao posledica poodmaklih oksidativnih procesa. Međutim, užglost ne mora uvek biti posledica oksidacionih promena, jer pojavi užglosti doprinose i brojni drugi faktori. Pored oksidacije, to mogu biti hemijska hidroliza i hidroliza pod dejstvom lipaza i/ili mikroorganizama, kao i apsorpcija kiseonika ili kontaminacija stranim materijama kada je ulje ili mast samo noseći materijal (Bockish, 1998).

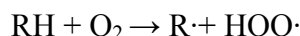
Kiseonikovi slobodni radikali reaguju sa širokim spektrom biomolekula, izazivajući u njima razna oštećenja. Reagujući sa lipidima, oni izazivaju oksidativnu destrukciju nezasićenih, odnosno polinezasićenih masnih kiselina, poznatu kao proces lipidne peroksidacije (Auroma, 1998).

Autooksidacija je proces koji se odigrava usled delovanja kiseonika iz vazduha na nezasićene masne kiseline. Mehanizam kompleksne lančane reakcije lipidne autooksidacije se odvija u nekoliko etapa (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Frankel, 1999; Gordon, 2001a; Sandmaier, 1990; Schaich, 2005; Choe i Min, 2006a):

1. Faza: **INICIJACIJA** – početak autooksidacije

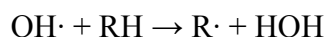
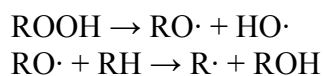


Sam početak autooksidacije odnosi se na pojavu početnog slobodnog lipidskog radikala ($\text{R}\cdot$), pod pretpostavkom da kiseonik u direktnom dejstvu na molekule masnih kiselina daje radikale po reakciji:

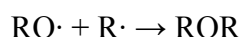
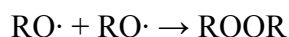
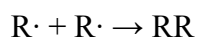


Pored kiseonika, nastanak početnog radikala ove lančane reakcije može izazvati i prisustvo metala, uticaj svetlosti, radijacije, singlet kiseonika itd.

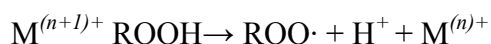
2. Faza: **PROPAGACIJA** – faza intenzivne oksidacije



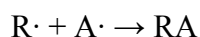
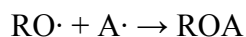
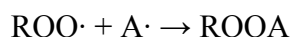
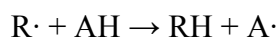
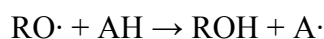
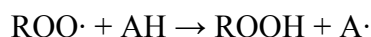
Slobodni radikali $\text{R}\cdot$, nastali u fazi inicijacije u narednoj fazi (propagacije), reaguju sa kiseonikom gradeći peroksi-radikale ($\text{ROO}\cdot$), koji oduzimaju vodonik iz molekula masnih kiselina i oslobađaju nove radikale ($\text{R}\cdot$) i hidroperoksidi (ROOH). Hidroperoksidi su nestabilni i raspadaju se na dva nova radikala $\text{RO}\cdot$ i $\text{HO}\cdot$. Svaki od njih, takođe, oduzima vodonik iz molekula masnih kiselina i formira nove radikale $\text{R}\cdot$, koji dalje pokreću niz novih lančanih reakcija.

3. Faza: **TERMINACIJA** – završetak procesa

U završnoj fazi nastali radikali mogu da reaguju i međusobno, gradeći neutralne molekule. Na taj način se usporavaju i eventualno završavaju reakcije koje teku u toku procesa oksidacije.

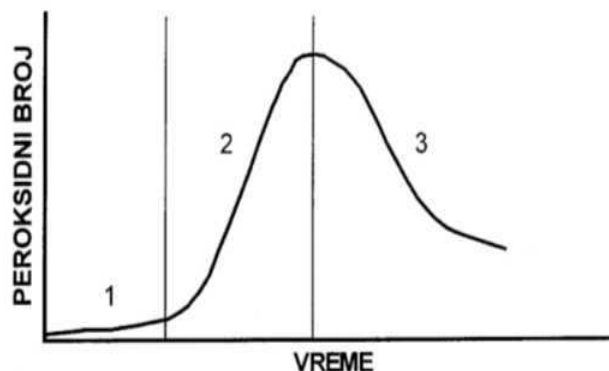
Metal-katalitička inicijacija

Lančana reakcija autooksidacije se može zaustaviti antioksidansima (AH), koji hvataju slobodne radikale (ROO·, RO· i R·) i time ometaju fazu propagacije. „Scavenger“-i radikala obično daju jedan elektron nesprenom elektronu slobodnog radikala i redukuju ga. Reakcije inhibicije autooksidacije lipida su sledeće (Yanishlieva-Maslarova, 2001):



Proces autooksidacije može se pratiti preko količine nastalih hidroperoksida (peroksida), kao i primarnih i sekundarnih produkata oksidacije. Kao merilo količine primarnih produkata oksidacije, najčešće, se uzima vrednost peroksidnog broja (Shahidi i Zhong, 2005; Gordon, 2001b).

Kinetički proces autooksidacije lipida koji se odvija u tri faze prikazan je s slici 19 (Bockish, 1998).



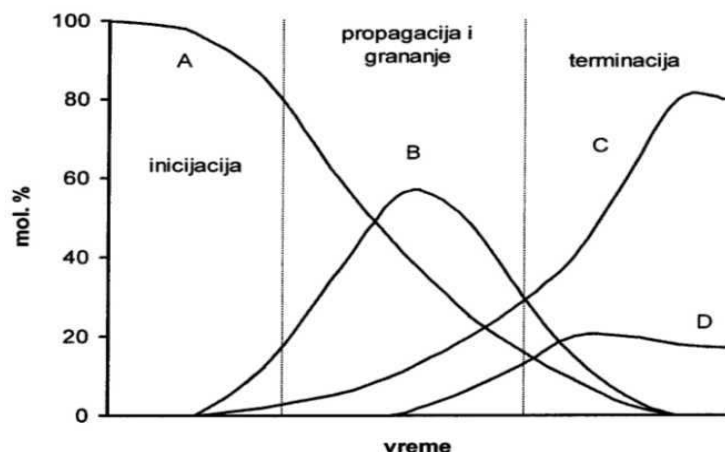
1- početak oksidacije 2- faza intenzivne oksidacije 3- završna faza

Slika 19. Promene vrednosti peroksidnog broja u toku procesa oksidacije ulja i masti (Bockish, 1998)

Na slici 19 se uočava da je u prvoj fazi procesa oksidacije, u fazi indukcije (1) oksidacija spora, a porast peroksidnog broja mali. Drugu fazu (2) karakteriše naglo povećanje peroksidnog broja. To je period intenzivne oksidacije i nagomilavanja primarnih produkata oksidacije (hidroperoksida i peroksida), tokom kojeg je brzina nastajanja ovih jedinjenja, pri sobnoj temperaturi, daleko veća od brzine njihove razgradnje. Ipak, u ovoj fazi hidroperoksidi već počinju da se raspadaju, prelazeći u „nove“ slobodne radikale, pri čemu počinju da nastaju i tzv. sekundarni produkti oksidacije. Sekundarne produkte oksidacije čine isparljiva i neisparljiva jedinjenja niže molekularne mase (uglavnom 3-11 C-atoma), zasićeni i nezasićeni aldehidi, ketoni, niže masne kiseline, alkoholi, ugljovodonici i dr., koja su glavni uzročnici neprijatnog mirisa i ukusa oksidovanog ulja. Kako se u periodu intenzivne oksidacije ne povećava samo količina hidroperoksida i peroksida, nego i broj slobodnih radikala usled njihovih međusobnih interakcija, usporava se proces oksidacije, prouzrokujući nagli pad peroksidnog broja u trećoj (3) završnoj fazi. Zbog toga peroksidni broj nije uvek korektno merilo stepena oksidacije datog uzorka (Oštrić – Matijašević i Turkulov, 1980; Bockish, 1998).

Razgradnja hidroperoksida i nastanak sekundarnih produkata oksidacije je skup veoma složenih reakcija, različitih mehanizama i velikog broja različitih jedinjenja (Bockish, 1998; Gordon, 2001).

Na slici 20 je dat zajednički prikaz toka autooksidacije polinezasićenih lipida u funkciji vremena.



*A- nezasićene masne kis. B- primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi i peroksidi)
C- neisparljivi sekundarni produkti oksidacije D- isparljivi sekundarni produkti oksidacije*

Slika 20. Tok autooksidacije polinezasićenih lipida u funkciji vremena (Bockish, 1998)

U početku oksidacije nema nagomilavanja hidroperoksida (B) u ulju, a količina neoksidovanih, nezasićenih lipida je nepromenjena. Na kraju ovog perioda počinje rast hidroperoksida (inicijacije) uz istovremeno opadanje količine neoksidovanih lipida (A). Količina hidroperoksida dostiže svoj maksimum u fazi propagacije i grananja. U ovoj fazi počinje i njihovo raspadanje do isparljivih (D) i neisparljivih (C) produkata oksidacije, čija količina postaje maksimalna u fazi terminacije (Schaich, 2005; Shahidi i Zhong, 2005).

Faktori koji utiču na oksidaciju ulja i masti

Autooksidacija ulja i masti odvija se postepeno, ukoliko nisu prisutni faktori koji usporavaju ili ubrzavaju navedene reakcije (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). U tabeli 8. su navedeni faktori koji utiču na oksidaciju ulja i masti u hrani.

Tabela 8. Faktori koji utiču na oksidaciju ulja i masti (Patterson, 1989)

FAKTOR	UTICAJ NA OKSIDACIJU
masne kiseline	dužina lanca, stepen oksidacije, <i>cis-trans</i> izomeri, vezane ili slobodne
katalizatori	prooksidansi, tragovi metala, enzimi, hemijska jedinjenja
kiseonik	prisustvo u ambalaži, singlet ili radikal
svetlost	frekvencija, intenzitet, senziteri
temperatura	nivo, denaturacija ili bez denaturacije
inhibitori	antioksidansi, helatno aktivne materije, enzimi i inhibitori ili inaktivatori enzima

Produkti oksidacije ulja i zdravlje

Poslednjih godina se sve veći značaj pridaje oksidativnom stresu, odnosno slobodnim radikalima i njihovoj ulozi u nastanku niza raznih oboljenja. Lipidni peroksidi, koji nastaju delovanjem kiseonika na polinezasićene masne kiseline, ispoljavaju čitav niz štetnih efekata (mutacija gena, onkogeneza, ubrzani proces starenja organizma i drugi), a posebno su povezani sa nastankom i razvojem **ateroskleroze**, najraširenije bolesti modernog doba (Lepšanović i Lepšanović, 2000; Watkins i sar., 2005).

Proces oksidacije lipidnih namirnica potpomažu visoka temperatura, svetlost, vlaga, radijacija i neki metalni joni (posebno bakar i gvožđe). Osim izmene senzorskih svojstava, proces oksidacije je odgovoran i za smanjenje nutritivne vrednosti namirnica zbog reakcije peroksida sa proteinima i vitaminima. Međutim, najveći problem konzumiranja namirnica sa visokim sadržajem peroksida leži u njihovom toksičnom efektu u organizmu, sa napomenom da toksično delovanje pokazuju svi razgradni produkti, a naročito malondialdehid (Lepšanović i Đerić, 1992; Yagi, 1987).

Uvećan unos slobodnih radikala u organizam putem ishrane je veoma nepoželjan. Smatra se da lipidni peroksidi u nastanku ateroskleroze deluju posredstvom više mehanizama:

1. direktno citotoksično deluju na endotelne ćelije vaskularnog zida;
2. favorizuju agregaciju i adheziju trombocita i
3. izazivaju oksidaciju čestica lipoproteina – LDL-a (*Low Density Lipoproteins*-lipoproteini male gustine), što se smatra ključnim fenomenom za razvoj ateroskleroze (Lepšanović, 1992).

Održivost ulja

Održivost jestivih ulja se najčešće sagledava preko oksidativne stabilnosti. Održivost je ono vreme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije. Poznavanje održivosti je veoma važno kako bi se unapred utvrdilo vreme tokom kojeg se ovi proizvodi mogu sačuvati bez bitnih promena kvaliteta. **Poznavanje održivosti** je posebno važno i radi definisanja **roka upotrebe ulja**.

Određivanju održivosti, tj. definisanju roka upotrebe jestivih nerafinisanih ulja treba pristupiti krajnje oprezno i odgovorno. Naime, kod ove vrste ulja, usled odsustva rafinacije, mogu biti prisutne komponente (razgradni produkti oksidacije, slobodne masne kiseline,

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. Mora se, međutim, naglasiti da održivost zavisi pre svega od vrste ulja, odnosno, od sastava masnih kiselina, budući da se polinezasićene masne kiseline oksidišu daleko brže od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina (Dimić i sar., 2008).

Metode koje se primenjuju za određivanje održivosti zasnivaju se na ubrzanjoj oksidaciji ulja pod uticajem jednog ili više faktora koji ubrzavaju proces. U praksi su najveću primenu našle metode kod kojih se oksidacija ubrzava uticajem toplote i produvanjem vazduha kroz uzorak.

Određivanje stepena oksidacije ulja i masti

Metode za određivanje stepena oksidacije ulja i masti su standardizovane i široko prihvaćene i primenjene. Međutim, ne postoji jedinstvena metoda, pomoću koje bi se mogli dobiti podaci o stepenu ukupno nastalih oksidativnih promena. Zbog toga je potrebno primeniti više metoda koje daju sadržaj ukupnih, tj. i primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, da bi uvid u stepen nastalih oksidativnih promena bio kompletan. Metode koje se primenjuju za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti mogu se podeliti u tri grupe i to:

- a) senzorske metode
- b) hemijske metode i
- c) fizičke metode (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Dimić i Turkulov, 2000; Shahidi i Zhong, 2005).

U tabeli 9 prikazane su analitičke metode za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti. To su tzv. statičke metode koje omogućuju određivanje sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije u uzorcima uljarica, sirovih i jestivih ulja i proizvoda na bazi ulja i masti.

Primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi i peroksidi), nastali autooksidacijom ulja i masti su nestabilna jedinjenja bez ukusa i mirisa. Tokom daljih reakcija dolazi do njihovog raspadanja i nastanka sekundarnih produkata oksidacije tj. karbonilnih jedinjenja (aldehida, ketona, raznih kiselina i dr.). Kvalitet ulja i masti se menja kada nastanu upravo ova sekundarna jedinjenja, koja su intenzivnog mirisa i ukusa, a pri malim koncentracijama daju veoma jak, neprijatan miris i ukus. Sekundarni produkti oksidacije mogu biti isparljivi (zasićeni i nezasićeni nižemolekularni aldehidi) i neisparljivi, odnosno teško isparljivi (Gray, 1978).

Tabela 9. Analitičke metode za procenjivanje stepena oksidacije ulja i masti
(Patterson, 1989; Dimić i Turkulov, 2000; Gordon, 2001a; Shahidi i Zhong, 2005)

Analitička metoda	Ispitivani parametar
<i>Senzorske metode</i>	
Senzorske karakteristike	boja, miris, ukus, izgled
<i>Hemijske metode</i>	
Peroksidni broj - Pbr	hidroperoksidi, peroksidi
TBK test (broj)	malonaldehid
Karbonilni broj	sva jedinjenja sa karbonilnom grupom
Anisidinski broj - Abr	sva isparljiva karbonilna jedinjenja (2-enali, 2,4-dienali)
Kreisov test	epoksaldehidi i acetali
Hemijska luminescencija	primarni i sekundarni proizvodi oksidacije
Oksidaciona vrednost ili OV ili Totox vrednost	$OV = 2Pbr + Abr$, ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije
<i>Fizičke metode</i>	
UV spektrofotometrija	konjugovani dieni i trieni
IR spektrofotometrija	primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nuklearna magnetna rezonanca)	hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	karbonilna jedinjenja (malonaldehid) i ketoni
Gasna hromatografija	isparljiva jedinjenja
HPLC	malonaldehid i sekundarni produkti oksidacije
Kolonska ili gel-permeabilna hromatografija	polimeri, polarna jedinjenja
Indeks refrakcije	primarni i sekundarni produkti oksidacije
Dielektrična konstantna	primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	hidroperoksidi
Kulonometrija	hidroperoksidi

Određivanje održivosti ulja

U tabeli 10 navedene su dinamičke metode, čijom se primenom u zavisnosti od temperature, održivost može odrediti za nekoliko sati ili dana. Uzorci ulja i masti se drže pri odabranim uslovima (temperatura), a prati se porast peroksidnog broja, promene provodljivosti ili senzorskih karakteristika. Kao održivost uzima se ono vreme, u satima ili danima, koje je potrebno da vrednost peroksidnog broja ispitivanog uzorka, dostigne određenu, unapred utvrđenu vrednost ili da dođe do pojave užeglog mirisa i ukusa u ispitivanom uzorku (Gray, 1978; Oštrić-Matijašević i sar., 1982; Karlović i sar., 1992; Dimić i Turkulov, 2000; Sandmaier, 1990; Pokorny i sar., 1985).

Tabela 10. Analitičke metode za određivanje oksidativne stabilnosti ulja i masti

Analitička metoda	Ispitivani parametar
Schaalov test (test održivosti u sušnici pri temperaturi od 60-63 °C)	peroksidi, senzorska svojstva (miris, ukus)
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	peroksidi
Rancimat test, OSI index	nižemolekularne kiseline (provodljivost)
Metoda absorpcije kiseonika	absorbovani kiseonik
Test na bazi fluorescentnog svetla	peroksidi, senzorska svojstva

U praksi je, od najvećeg značaja pronalaženje korelacija između održivosti dobijene pomoću određenog testa i stvarne održivosti uzorka pri normalnim (preporučenim) uslovima čuvanja. Ovo nije jednostavno, ako se ima u vidu da na oksidaciju utiče veliki broj faktora (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Dimić i Turkulov, 2000; Wanasundara i Shahidi, 2005).

U tabeli 11 prikazane su karakteristike pojedinih metoda za određivanje održivosti ulja i masti.

Tabela 11. Karakteristike pojedinih metoda za određivanje održivosti ulja i masti (Romanić, 2004, Tehnička dokumentacija, Uputstvo za rad sa aparatom Rancimat 617)

Metoda	Masa uzorka (g)	Temperatura ispitivanja (°C)	Intenzitet svetla (lux)	Dužina određivanja
Schaalov 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
Absorpcija O ₂	20	100	-	1-7 sati
Test na bazi fluorescentnog svetla	50	sobna	20000	0,5-6 sati

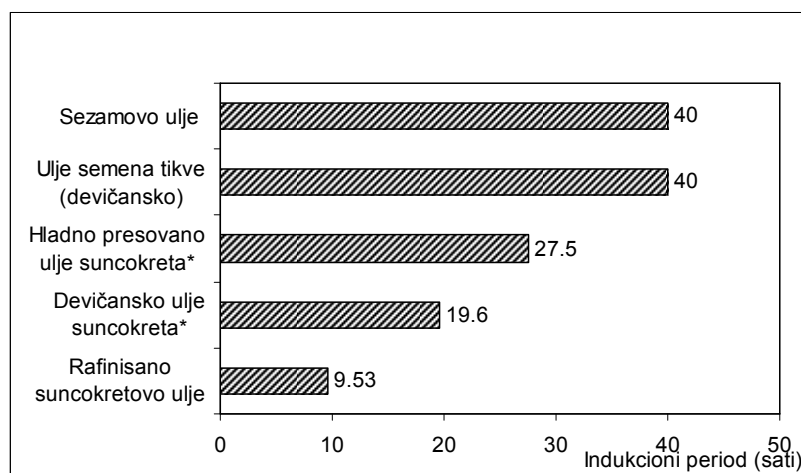
U tabeli 12 dati su literaturni podaci, dobijeni ispitivanjem održivosti različitih vrsta ulja, primenom Rancimat testa.

Tabela 12. Oksidativno stanje i održivost raznih vrsta jestivih nerafinisanih ulja
(Dimić, 2000; Dimić i sar., 2008)

Vrsta ulja	Pbr (mmol/kg)	Abr (100A ^{1%} _{350nm})	Oksidativna vrednost	Indukcioni period *(h)
Suncokretovo ulje	1,84	0,37	4,05	8,28
Ulje semena tikve - devičansko - hladno presovano	1,61 0,56	3,27 0,96	6,49 2,08	22,80 18,30
Ulje kukuruznih klica	20,65	4,73	46,03	4,00
Susamovo ulje	1,67	0,68	4,02	36,55
Sojino ulje	2,95	2,13	7,03	8,77
Orahovo ulje	0,49	4,25	5,23	5,45

* pri temperaturi od 100 °C i protoku vazduha 18-20 l/h

Na slici 21 prikazane su razlike u održivosti pojedinih hladno presovanih ulja, na bazi indukcionog perioda, dobijenih Rancimat testom pri temperaturi od 100 °C (Dimić, 2005).



* ulje oleinskog tipa

Slika 21. Održivost raznih vrsta jestivih ulja (Dimić, 2005)

Održivost ulja semena tikve

Ulje semena tikve pripada grupi ekskluzivnih i veoma skupih jestivih ulja, koje svoju visoku cenu treba da opravda nutritivnim kvalitetom. Iako zakonskim propisima održivost nije definisana, ona je sve traženiji parameter kvaliteta u prometu jestivih ulja (Murkovic i Pfannhauser, 2000).

Prema istraživanjima Fruhwirtha i Hermettera (2008) održivost ulja semena štajerske uljane tikve je limitirana uglavnom njegovom osetljivošću na svetlost, a oksidativni procesi koji su uzrokovani uticajem svetla se mogu efikasno sprečiti čuvanjem proizvoda u tami i pri niskim temperaturama. Pod optimalnim uslovima skladištenja, održivost ulja semena štajerske uljane tikve iznosi oko 12 meseci. Njegovi zeleni pigmenti imaju efikasnu ulogu fotosensitera pri svetlom indukovanoj oksidaciji masnih kiselina. Velika oksidativna osetljivost ulja semena štajerske uljane tikve je uglavnom posledica visokog sadržaja polinezasićenih masnih kiselina. Iako ovo ulje sadrži značajne količine lipofilnih i polarnih antioksidanata, oni nisu sposobni da zaustave započetu radikalsku lančanu reakciju. Naprotiv, određeni izomeri tokoferola mogu imati čak i prooksidativni efekat, naročito kada ne mogu da prebace svoje nesporene elektrone na manje reaktivne molekule. Kada se ulje semena tikve pod uticajem sunčeve svetlosti počne oksidativno kvariti, brzo gubi svoju boju, zbog destrukcije pigmenata, i postaje svetlo žuta, užegla lipidna mešavina. Iz tih razloga su Lankmayr i sar. (2004) predložili da se boja koristi kao kriterijum za brzu i jednostavnu optičku kontrolu kvaliteta tikvinog ulja. Navedeni autori su različita ulja štajerske uljane tikve (dobrog i lošeg kvaliteta) analizirala optičkom spektroskopijom, dajući preporuke za UV/VIS spektroskopske pokazatelje – svojstvene karakteristike kao „otisak prstiju“ koji mogu biti korišćeni za hemometrijsku kontrolu kvaliteta.

Rezultati indukcionog perioda devičanskog ulja semena tikve, određenih aparatom Rancimat 617 pri različitim temperaturama, prikazani su u tabeli 13.

Tabela 13. Održivost devičanskog ulja semena tikve (Dimić, 2005)

Rancimat test	Temperatura °C			
	100	100	120	130
Indukcioni period* (sati)	33,8	30,5	6,5	5,1

* protok vazduha 18-20 l/h

Po rezultatima Parrya i sar. (2006) indukcioni period devičanskog tikvinog ulja pri 80 °C iznosio je 61,7 sati, a po podacima Murkovic i Pfannhausera (2000) srednja vrednost indukcionog perioda pri 120 °C iznosila je 6,83 sata.

Prema literaturnim podacima, tokom procesa pečenja semena koncentracija proizvoda Streckerove degradacije, kao i produkti lipidne peroksidacije i Maillardove reakcije se značajno menjaju (Sigmund i Murkovic, 2004). Produkti Maillardove reakcije mogu imati sinergistički efekat sa tokoferolima i time doprineti boljoj stabilnosti ulja (Kamal-Eldin,

2006). Uticaj međuproizvoda Maillardove reakcije na oksidaciju suncokretovog ulja ispitivali su i Đilas i sar. (2002).

Pozitivan uticaj termičke obrade semena na stabilnost ulja utvrđen je kod semena repice i slačice (Wijesundera i sar., 2008), susama (Yoshida i Takagi, 1997), arašida (Yoshida i sar., 2003), kao i semena suncokreta (Dimić i sar., 2006; Yoshida i sar., 2002). Sastojci ulja koja doprinose boljoj oksidativnoj stabilnosti su, pre svega, tokoferoli, fenolna jedinjenja i fosfolipidi. Pardo i sar. (2009) su, pri karakterizaciji ulja semena grožđa različitih varijeteta, zaključili da je mala oksidativna stabilnost, najverovatnije, posledica malog sadržaja fenolnih jedinjenja. Ispitano ulje je dobijeno presovanjem na pužnoj presi.

Fruhworth i sar. (2003) su zaključili da je „polarni antioksidativni kapacitet“ ekstrakata ulja semena štajerske uljane tikve u veoma dobroj korelaciji sa ukupnim sadržajem fenola u ulju i da su ulja po antiradikalnom kapacitetu ista, ako ne i bolja, u poređenju sa drugim biljnim uljima, kao što su: ulja konoplje, maka, masline, suncokreta i oraha. Siger i sar. (2008) su, takođe, utvrdili da najbolja antioksidativna svojstva, u pogledu smanjenja (suzbijanja) aktivnosti radikala 2,2-difenil-1-pikrilhidrazila (DPPH), imaju ekstrakti konopljinog, tikvinog i repičinog ulja. Popović i sar. (2006) su došli do zaključka da način dobijanja ulja iz semena uljane tikve golice ne utiče bitnije na intenzitet lipidne peroksidacije i na produkciju nepoželjnih OH• radikala. Po njihovim rezultatima najbolji antiradikalni kapacitet je pokazao ekstrakt nepečenog semena uljane tikve golice. Po ovim svojstvima tikvino ulje je bilo bolje čak i od devičanskog maslinovog ulja.

ZADATAK RADA

Kao što je navedeno u Uvodu i Pregledu literature, u asortimanu jestivih nerafinisanih ulja na tržištu se mogu naći dve kategorije ulja semena tikve, tzv. hladno presovano i devičansko ulje. Ova ulja se proizvode različitom tehnologijom koja se bitno odražava na sva kvalitativna svojstva ulja. Osim toga proizvodnja je lokalnog i šaržnog karaktera, što takođe može dovesti do velikog variranja u kvalitetu ulja.

Polazeći od prethodno navedenih činjenica cilj ove doktorske disertacije je da se definišu senzorsko-nutritivni kvalitet i oksidativna stabilnost hladno presovanog i devičanskog tikvinog ulja od raznih proizvođača, da se utvrdi uticaj termičke obrade semena pre presovanja na kvalitet izdvojenog devičanskog ulja i da se definišu senzorska svojstva i održivost hladno presovanog ulja domaće sorte semena tikve golice.

Za realizaciju postavljenog cilja, rad na izvođenju ove teze obuhvatio je sledeće faze:

- *Karakterizacija senzorsko-nutritivnog kvaliteta i oksidativne stabilnosti hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve*

Ova ispitivanja su sprovedena na većem broju uzoraka hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve od raznih proizvođača nabavljenih slučajnim izborom sa domaćeg i inostranog tržišta. Definisana su osnovna svojstva i najbitnije kvalitativne razlike između ove dve grupe ulja proizvedenih različitom tehnologijom iz iste vrste sirovine.

- *Ispitivanje uticaja termičke obrade semena tikve golice domaće sorte Olinka na kvalitet, nutritivnu vrednost i održivost devičanskog ulja*

Definisan je uticaj termičke obrade mlevenog semena tikve golice domaće proizvodnje u intervalu temperature od 90 do 130 °C u trajanju od 30 do 70 min na kvalitativne pokazatelje, nutritivnu vrednost i održivost ulja izdvojenog presovanjem na hidrauličnoj presi.

- *Definisanje senzorskih svojstava i održivosti hladno presovanog ulja semena tikve golice domaće sorte Olinka*

Ispitivanjima promene senzorskih karakteristika, osnovnih pokazatelja kvaliteta (peroksidni, kiselinski i anisidinski broj) i promene oksidativnog statusa (indukcioni period i oksidativna vrednost) definisan je rok upotrebe hladno presovanog ulja dobijenog presovanjem osušenog semena tikve golice na pužnoj presi.

MATERIJAL I METODE RADA

MATERIJAL

Senzorski kvalitet, biološki aktivne komponente i oksidativna stabilnost hladno presovanih i devičanskih ulja tikve

Za ova ispitivanja je nabavljeno ukupno 18 uzoraka jestivih nerafinisanih ulja semena tikve sa naznakom sirovine:

- 8 uzoraka *hladno presovanih ulja* (obeležениh oznakama od 1 do 8) i
- 10 uzoraka *devičanskih ulja* (obeležениh oznakama od 1 do 10).

Uzorci *hladno presovanih ulja* u originalnom pakovanju u tamno zelenim staklenim bocama zapremine 250 ml su nabavljeni sa domaćeg i inostranog tržišta (3 uzorka iz Republike Srbije, 4 uzorka iz Republike Srpske i 1 uzorak iz Slovenije) slučajnim izborom iz maloprodajnih objekata. Za većinu uzoraka deklarirani rok upotrebe je bio 12 meseci, dok je za jedan uzorak naveden „najmanje 12 meseci“.

Uzorci *devičanskih ulja* u originalnom pakovanju u tamno zelenim staklenim i tamno zelenim PET bocama zapremine 250 i 500 ml su nabavljeni, takođe, sa domaćeg i inostranog tržišta (3 uzorka iz Republike Srbije, 2 uzorka iz Hrvatske, 1 uzorak iz Nemačke i 4 uzorka iz Slovenije) slučajnim izborom iz maloprodajnih objekata. Za većinu uzoraka deklarirani rok upotrebe je bio 12 meseci, dok je za dva uzorka naveden „najmanje 12 meseci“.

Prema uobičajenoj proceduri ispitivanja kvaliteta jestivih ulja, neposredno nakon otvaranja boca određen je peroksidni broj i ispitana su senzorska svojstva ulja. Do određivanja ostalih pokazatelja uzorci su čuvani u hladnjaku pri temperaturi od 6 °C.

Uticaj termičke obrade semena tikve golice na kvalitet devičanskog ulja

Za ove eksperimente je korišćeno seme uljane tikve golice *Cucurbita pepo* L. domaće sorte Olinka. Seme je proizvedeno na sirovinskom području za uzgoj uljane tikve u AP Vojvodina, uz primenu odgovarajućih agrotehničkih mera.

Ulja, koja su analizirana, proizvedena su redovnim proizvodnim procesom u pogonu jedne mini uljare. Uzorci su uzeti pri presovanju pojedinačnih šarži semena, koje su pripravljene prema najčešće citiranoj tehnologiji proizvodnje štajerskog devičanskog tikvinog ulja (Fruhwirt i Hermetter, 2008):

osušeno i skladišteno seme (sa sadržajem vlage od 7.5 %) je samleveno i dozirano u prihvatni sud gde je dodata kuhinjska so u količini od 300 g na 10 kg semena i topla (70 °C) pijaća voda u količini od 1 l na 10 kg semena. Nakon homogenizacije uz intenzivno mešanje masa je slobodnim padom prebačena u uređaj za hidrotermičku obradu - „pržilicu“ (slika 22) gde je mešana određeno vreme na određenoj temperaturi (ovi parametri su definisani faktorskim planom eksperimenata, tabele 14 i 15). Po završetku termičke obrade vrelo materijal je odmah punjen u koš hidraulične prese (slika 23) i presovan pri pritisku od 280 bara (175 tona). Vreme ceđenja jednog punjenja cilindra prese (oko 22 kg materijala) je iznosilo 15 min.

Masa semena pojedinačnih šarži iznosila je 50 kg, a granulometrijski sastav mlevenog semena prikazan je na slici 24.

Pojedinačni uzorci ulja, u količini od po 1000 ml u PET bocama, su uzeti neposredno na mestu gde ulje napušta presu. Temperatura izlaznog ulja se kretala od 65 do 85 °C. Ulja su brzo ohlađena do sobne temperature, a zatim su čuvana u frižideru pri 6 °C.

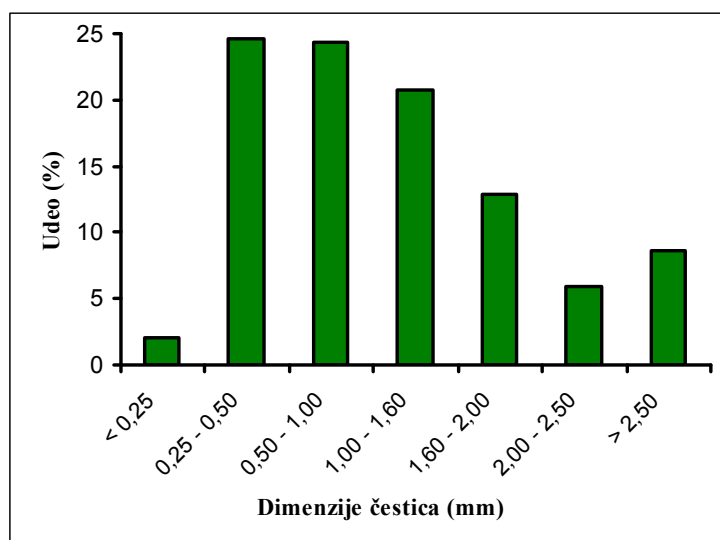


Slika 22. Uređaj za hidrotermičku obradu mlevenog semena

- „pržilica“ www.lesnik-slo.com



Slika 23. Hidraulična presa www.lesnik-slo.com



Slika 24. Granulometrijski sastav mlevenog semena tikve golice

Faktorski plan eksperimenata

Klasičan pristup eksperimentalnom radu podrazumeva istraživanja uticaja pojedinačnih faktora na proces. Najveći nedostatak ove tehnike je što ne obuhvata interakcije faktora, te ne prikazuje ni ukupan uticaj faktora na proces. Postupak odzivne površine (*RSM-response surface methodology*) je poslednjih godina postao veoma popularna tehnika za sagledavanje i optimizaciju procesa. Može se definisati kao empirijska statistička tehnika primenjena za regresionu analizu podataka dobijenih iz planiranih eksperimenata simultanim rešavanjem sistema jednačina (Bas i Boyaci, 2007). Svaka od jednačina naziva se funkcija odziva, a njen geometrijski prikaz se naziva odzivna površina, koja se može prikazati u tri dimenzije ili kao konturna površina u dve dimenzije. Upravo iz tih razloga, u cilju utvrđivanja uticaja termičke obrade semena pre presovanja na kvalitet izdvojenog ulja, primenjena je metodologija odzivnih površina uz centralno kompozitni dvofaktorski plan eksperimenata na 5 nivoa. Nezavisno promenljivi faktori u procesu termičke obrade su bili sledeći:

1. temperatura termičkog tretmana mlevenog semena nakon dodatka vode i kuhinjske soli, odnosno temperatura pečenja i
2. vreme trajanja termičkog tretmana mlevenog semena nakon dodatka vode i kuhinjske soli, odnosno vreme pečenja.

Kodirani i stvarni nivoi nezavisno promenljivih faktora u procesu termičke obrade materijala prikazani su u tabeli 14, a eksperimentalni dizajn u tabeli 15.

Tabela 14. Kodirani i stvarni nivoi nezavisno promenljivih faktora u eksperimentima procesa termičke obrade semena

Faktori	Nivoi nezavisno promenljivih faktora				
	-2	-1	0	+1	+2
Temperatura (°C) X_1	90	100	110	120	130
Vreme (min) X_2	30	40	50	60	70

Tabela 15. Eksperimentalni dizajn nezavisno promenljivih faktora u procesu termičke obrade semena

Broj eksperimenta	Nezavisno promenljivi faktori			
	Kodirane vrednosti		Stvarne vrednosti	
	X ₁	X ₂	Temperatura (°C)	Vreme (min)
1	-1	-1	100	40
2	+1	-1	120	40
3	-1	+1	100	60
4	+1	+1	120	60
5	-2	0	90	50
6	+2	0	130	50
7	0	-2	110	30
8	0	+2	110	70
9*	0	0	110	50
10	0	0	110	50
11	0	0	110	50
12	0	0	110	50
13	0	0	110	50

*uzorak koji je uzet kao kontrolni

Experimentalno dobijeni podaci su predstavljeni kao model jednačine drugog stepena na bazi sledećeg matematičkog modela:

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2$$

gde su:

Y_i - odziv (odzivna površina);

X₁ – temperatura pečenja mlevenog semena;










X₂ - vreme pečenja mlevenog semena;

b₀, b₁, b₂, b₁₁, b₂₂ i b₁₂ - koeficijenti regresije.

Za odziv, Y_i, određeni su sledeći pokazatelji:

1. Aroma ulja
2. Kiselinski broj
3. Peroksidni broj
4. Sadržaj ukupnih fosfolipida
5. Sadržaj ukupnih fenolih jedinjenja
6. Sadržaj i sastav tokoferola
7. Sadržaj ukupnih karotenoida
8. Indukcioni period (pri 120 °C).

Na slici 25 je dat šematski prikaz centralno kompozitnog, nerotirajućeg experimentalnog dizajna na pet nivoa za pripremu uzoraka devičanskihulja. Eksperimenti su rađeni proizvoljno izabranim redosledom.

X ₁ – Temperatura (°C)	90					
	100					
	110					
	120					
	130					
		30	40	50	60	70
X ₂ - Vreme (min)						

Slika 25. Centralno kompozitni, nerotirajući dvofaktorski experimentalni dizajn na pet nivoa za pripremu uzoraka devičanskih ulja

Senzorska svojstva i održivost hladno presovanog ulja semena tikve golice

Uzorci ulja koji su analizirani u cilju definisanja senzorskih svojstava i utvrđivanja roka trajanja proizvedeni su, takođe, u pogonu mini uljare presovanjem osušenog i potpuno očišćenog semena uljane tikve golice *Cucurbita pepo* L. sorte Olinka i semena sa ljuskom Olivija. Uzorci semena su nabavljeni iz domaće komercijalne proizvodnje.

Presovanje je obavljeno na pužnoj presi „Reinartz“ TYPE AP 08 sa elektromotorom snage 4 kW (<http://www.reinartzpressen.com>). Kapacitet prese je 30-40 kg/h, a ista je prema preporuci proizvođača, namenjena za presovanje semena raznih vrsta uljarica, a ne za presovanje isključivo semena tikve. Iz tih razloga presovanje samo semena golice na pomenutoj presi je bilo otežano, kako zbog nepovoljnih plastično-elastičnih svojstava osušenog semena, tako i zbog konstrukcije same prese. Da bi se olakšao proces izdvajanja ulja, materijal za presovanje je pripremljen mešanjem semena golice (A) sa semenom tikve sa ljuskom različite krupnoće (B i C) u odnosu 3:2. Dodatak semena sa ljuskom u svojstvu drenažnog materijala imao je za cilj povećanje čvrstoće materijala tokom prolaska kroz presu.

Materijal za presovanje je bio sledećeg sastava i količine:

- smeša semena golice A (18 kg) i seme sa ljuskom B (12 kg);
- smeša semena golice A (18 kg) i seme sa ljuskom C (12 kg) i
- seme golice (30 kg).

Radi što potpunijeg izdvajanja ulja, rađeno je duplo presovanje, odnosno, nakon prvog (I) presovanja svake partije semena dobijena pogača je podvrgnuta ponovnom, drugom (II) presovanju. Ulja nakon presovanja su čuvana u posudama od nerđajućeg čelika tri dana pri sobnoj temperaturi radi sedimentacije taloga, a zatim su dekantirana. Pripremljeno je ukupno 9 uzoraka hladno presovanih ulja. Način dobijanja i oznake uzoraka ulja prikazani su u tabeli 16.

Uzorci oznake **3**, **6** i **9**, koji predstavljaju mešano ulje od prvog i drugog presovanja, su filtrirani na komornoj filter presi Zeitz/Schenk model 670/30, radne zapremine 113 lit., pod pritiskom do 11 bara. Ovi uzorci su služili za određivanje roka trajanja hladno presovanog ulja.

Pripremljeni uzorci su pakovani u tamnozeleno staklene boce zapremine 250 ml koje su zatvorene navojnim metalnim zatvaračem. Vazdušni prostor iznad površine ulja je iznosio oko 3% zapremine ambalaže. Boce su čuvane pri sobnoj temperaturi tokom 24 meseca. Pri periodičnim ispitivanjima svaki put su analizirana ulja iz novootvorenih boca.

Tabela 16. Način dobijanja i oznake uzoraka hladno presovanih ulja

Oznaka uzorka	Materijal za presovanje	Izdvajanje ulja	Temperatura (°C)
1	Seme golice A i seme sa ljuskom B	Prvo presovanje i dekantacija	42*
2	Pogača od semena A i B	Drugo presovanje i dekantacija	46*
3	Smeša ulja uzoraka 1 i 2	Filtracija	22
4	Seme golice A i seme sa ljuskom C	Prvo presovanje i dekantacija	42
5	Pogača od semena A i C	Drugo presovanje i dekantacija	46
6	Smeša ulja uzoraka 4 i 5	Filtracija	22
7	Seme golice A	Prvo presovanje i dekantacija	45
8	Pogača od semena A	Drugo presovanje i dekantacija	49,5
9	Smeša ulja uzoraka 7 i 8	Filtracija	22

* temperatura izlaznog ulja sa prese

METODE RADA

Određivanje senzorskog kvaliteta ulja

Senzorska analiza

Senzorska ocena svežih ulja. Uzorci su pripremljeni u skladu sa praksom za senzorsko ispitivanje prema američkoj standardnoj metodi (AOCS, 1983). Po 20 ml ulja u poklopljenim staklenim čašama (50 ml) je temperirano 30 min u sušnici pri 50 ± 1 °C, nakon čega su opisno data karakteristična senzorska svojstva (boja, miris, ukus i aroma) (ISO, 1992) za ovu vrstu ulja od strane tročlane komisije u čijem sastavu su dva člana bili istaknuti eksperti. Za karakterizaciju i ocenjivanje senzorskih svojstava kvaliteta korišćen je bod sistem analitičkih deskriptivnih testova sa ocenama od 0 (neprihvatljiv kvalitet) do 5 (optimalan kvalitet) (Filajdić i sar., 1988; Dimić i Turkulov, 2000; Radovanović i Popov-Raljić, 2000-2001), kao što je dato u tabeli 17.

Tabela 17. Opis ocena kvaliteta senzorskih svojstava

Bod/Ocena	Opis svojstava
5	Izuzetan, svojstven (tipičan), optimalan nivo kvaliteta OPTIMALAN KVALITET
4	Uočljiva odstupanja ili neznatni nedostaci u kvalitetu NEZNATNA ODSUPANJA OD OPTIMALNOG KVALITETA
3	Mane ili nedostaci u kvalitetu ODSTUPANJA OD OPTIMALNOG KVALITETA
2	Izražene do veoma izražene mane ili nedostaci u kvalitetu ZNATNA ODSUPANJA OD OPTIMALNOG KVALITETA
1	Veoma izražene mane ili nedostaci u kvalitetu IZRAZITA ODSUPANJA OD OPTIMALNOG KVALITETA
0	Potpuno izmenjena, netipična svojstva NEPRIHVATLJIV KVALITET PROIZVODA

Senzorska ocena skladištenih ulja. Senzorska analiza ulja tokom čuvanja je sprovedena na identičan način s tim da je u ovom slučaju naglasak dat na promenu intenziteta arome i pojavu nesvojstvenog ukusa, koji je okarakterisan kao odstajao/ostareo. Intenzitet arome je ocenjivan bodovima u rasponu od 0 – neprimetan i 5 – veoma izražen.

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 čistoća boje (%).

Vrednosti: $L^*a^*b^*$ su očitane neposredno sa aparata, a dominantna talasna dužina je izračunata na bazi koordinate xy sa dijagrama hromatičnosti.

Transparencija ulja

U cilju dobijanje određenih parametara za definisanje boje izmerene su transparencije rastvora ulja u CCl_4 i n-heksanu u koncentraciji od 1:10 vol%. Transparencije su merene pri talasnim dužinama od 455, 580 i 590 nm u kiveti prečnika 1 cm na UV/VIS spektrofotometru model T80+, PG Instruments Limited, London.

Određivanje hemijskog sastava i kvaliteta ulja

Sastav masnih kiselina

Metilestri masnih kiselina pripremljeni su standardnom metodom (ISO, 2000a), a sastav masnih kiselina je određen metodom gasne hromatografije (ISO, 1990) na aparatu Hewlett-

Packard series II^{plus}, koji je opremljen automatskim uzorkivačem HP 7673, plameno-jonizacionim detektorom i integratorom. Uslovi hromatografskog određivanja su bili sledeći: kapilarna kolona Supelco SP-2560 dužine 100 m, temperatura injektora i detektora 220 °C, temperatura kolone 175 °C, količina uzorka 1 µl. Kao gas nosač je služio helium protoka 0,9 ml/min. Identifikacija pojedinačnih masnih kiselina je vršena upoređivanjem sa retencionim vremenom čistih komercijalnih standarda Hewlett-Packard.

Kiselost ulja

Kiselost ulja određena je standardnom metodom alkalimetrijske titracije (ISO, 2000b). Ulje, rastvoreno u rastvaraču etanol:etar = 1:1, se titriše standardnim rastvorom KOH do promene boje indikatora. Utrošak baze je direktno proporcionalan količini slobodnih masnih kiselina. Kiselost ulja, izražena kao kiselinski broj (Kbr) u mgKOH po g uzorka, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\text{Kbr (mgKOH/g)} = \frac{V \cdot N \cdot 5,61}{m}$$

gde su:

V – zapremina standardnog rastvora KOH utrošenog za titraciju uzorka, u ml;

N – koncentracija standardnog rastvora KOH, u mol/l;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Sadržaj ukupnih fosfolipida

Sadržaj ukupnih fosfolipida u ulju određen je standardnom spektrofotometrijskom metodom (AOCS, 1986), na bazi sadržaja fosfora. Nakon mineralizacije ulja uz dodatak cinkoksida, fosfor se prevodi u amonijummolibdat, zatim se redukuje u obojeno jedinjenje „molibdensko plavo“, koji pokazuje maksimum apsorpcije na talasnoj dužini od 650 nm. Količina fosfora se određuje sa kalibracione krive, koja se priprema pri istim uslovima s rastvorima sa poznatom koncentracijom fosfora. Sadržaj fosfora, izražen u % na masu ulja, se izračunava prema sledećoj jednačini:

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

gde su:

p – količina fosfora sa kalibracione krive, u mg;

V – zapremina rastvora uzeta za razvijanje boje, u ml;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Sadržaj ukupnih fosfolipida se dobija računski, množenjem sadržaja fosfora sa konverzionim faktorom 25.

Sadržaj i sastav tokoferola

Sadržaj ukupnih tokoferola - spektrofotometrijska metoda

Sadržaj ukupnih tokoferola u ulju određen je spektrofotometrijski metodom prema Paquotu i sar. (1967). Metoda se zasniva na redukcionim osobinama tokoferola, koji redukuju Fe^{3+} iz FeCl_3 u prisustvu 2-2' dipiridila i stvaraju crveno obojeni kompleks sa jonima Fe^{2+} . Budući da je reakcija veoma osetljiva, svi drugi antioksidansi i redukcionne supstance, osim tokoferola, se moraju ukloniti iz ulja, te se određivanje vrši iz neosapunjivih materija. Najpre se izvrši saponifikacija ulja i ekstrakcija neosapunjivih materija, koje se rastvaraju u benzenu. Iz benzenskog rastvora neosapunjivih materija razvija se bojena reakcija čija se apsorbancija meri pri talasnoj dužini od 520 nm uz slepu probu. Sadržaj ukupnih tokoferola, izražen u mg po kg ulja, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\text{Sadržaj ukupnih tokoferola (mg/kg)} = \frac{(A_1 - A_0) \cdot V \cdot 10^4}{39.2 \cdot v \cdot m}$$

gde su:

A_1 – apsorbancija probe;

A_0 – apsorbancija slepe probe koja se priprema na identičan način kao i proba, ali bez ulja;

V – zapremina benzenskog rastvora neosapunjivih materija, 50 ml;

v – zapremina rastvora za razvijanje boje, u ml;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Sastav tokoferola – metoda HPLC (Ball, 2006; Blake, 2007)

Sastav tokoferola određen je metodom tečne hromatografije visokog pritiska HPLC sa fluorescentnim detektorom. Za razdvajanje i određivanje tokoferola primenjena je reverzno-

fazna tečna hromatografija, a za njihovo prečišćavanje i izolovanje alkalna hidroliza i ekstrakcija tečno-tečno.

Rastvori i reagensi:

u analizi su korišćene standardne supstance tokoferola proizvođača Sigma Co (St Louis, MO, USA), od kojih su pripremani rastvori za ispitivanje limita detekcije i limita kvantifikacije (serija rastvora od 0,01 do 0,5 µg/mL), kao i rastvori za kalibracionu krivu (1,0; 2,5; 5,0; 10,0 i 20,0 µg/mL). Korišćeni su organski rastvarači HPLC čistoće (Merck, Darmstadt, Germany), voda HPLC čistoće (sistemska dobijena demineralizovana voda prečišćena na komercijalnom „Millipore Milli-Q“ sistemu), a ostale hemikalije čistoće za analizu (p.a.).

Priprema uzorka:

0.5 ml uzorka ulja odmeri se u balon sa brušenim čepom od 100 ml, doda se 20 ml 96% etanola, 0,12 g pirogalola i 3 ml vodenog rastvora KOH. Ovako pripremljena proba greje se 30 min pri 60 °C uz povratno hlađenje i mešanje. Po završetku saponifikacije, sadržaj balona se ohladi i prenese u odmerni sud od 50 ml. Uz ispiranje balona, sud se dopuni do oznake 96% etanolom. 5 ml ovog rastvora prebacuje se u levak za odvajanje, doda se 5 ml ledene dejonizavane vode, 5 ml heksana i smeša mućka 3 min na vortex-u. Izdvoji se 4 ml heksanskog rastvora, koji se zatim upari do suva u struji azota. Suvi ostatak se rekonstituiše u 4 ml metanola. Nakon filtriranja kroz membranski špic-filter, ovaj rastvor se injektuje u HPLC sistem.

Operativni uslovi HPLC sistema su bili sledeći:

Pumpa:	Waters M600 E, izokratsko eluiranje
Injektor:	Rheodyne 7125, količina 20µl
Kolona:	RP-HPLC C8, prečnika 5 µm
Detektor:	RF-535 Shimadzu, Fluorescence HPLC
Mobilna faza:	95% CH ₃ OH
Protok:	1,0 mL/min
Temperatura kolone:	~20 °C
Talasnne dužine:	$\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 330 \text{ nm}$
Obrada podataka:	Clarity chromatography station for Windows
Vreme analize:	15 min

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja, izražen u mg/kg ulja, određivan je prema metodi Haiyan et al. (2007) na sledeći način:

U erlenmajer od 100 ml odmeri se 3 g ulja, rastvori u maloj količini heksana i kvantitativno prenese u levak za ekstrakciju tako da ukupna količina heksana bude 15 ml. Fenoli se ekstrahuju 3 puta sa po 5 ml metanola, uz mućkanje u trajanju od po 2 minuta prilikom svake ekstrakcije. Ekstrakti se ostavljaju preko noći, a zatim se „operu“ sa 25 ml heksana.

Određena zapremina ekstrakta (6 ml za tikvino ulje) se pipetom prenese u odmerni sud od 10 ml i dodaje 0,5 ml razblaženog Folin-Ciocalteu reagensa (ovaj reagens se priprema neposredno pre upotrebe (jer je nepostojan) tako što se pomeša 1 zapreminski deo originalnog Folin-Ciocalteu reagensa i 2 zapreminska dela destilovane vode). Zatim se ekstrakt sa reagensom promućka i ostavi da stoji 3 minuta. Nakon toga se dodaje 1 ml sveže pripremljenog zasićenog rastvora natrijum-karbonata (5 g natrijum-karbonata rastvorenog u 50 ml destilovane vode) i dopuni do oznake destilovanom vodom. Promućka se i ostavlja da stoji 1 sat, a zatim meri apsorbancija pri talasnoj dužini od 725 nm u odnosu na slepu probu. Slepa proba se priprema paralelno na isti način, međutim, umesto ekstrakta uzima se metanol.

Rezultati određivanja se dobijaju korišćenjem kalibracione krive, pripremljene sa rastvorom galne kiseline u opsegu koncentracija 0÷100 µg/10 ml.

Na bazi izmerenih vrednosti apsorbancije pri 725 nm, direktno sa kalibracione krive ili pomoću jednačine prave, $y = 124,3x + 0,080$; $R^2 = 0,9988$, se dobija sadržaj ukupnih fenola, kao galna kiselina u µg/10 ml. Budući da je zapremina reakcione smeše $V_{rs}=10$ ml, sadržaj ukupnih fenola, izražen kao ekvivalent galne kiseline, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\text{Sadržaj ukupnih fenola } (\mu\text{g/g}) = \frac{c \cdot V_{rs}}{6 \cdot m}$$

gde su:

c – vrednost očitana sa kalibracione krive ili izračunata pomoću dobijene jednačine prave tj.

sadržaj ukupnih fenola (µg/10 ml);

V_{rs} – zapremina reakcione smeše, 10 ml;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Sadržaj ukupnih karotenoida

Sadržaj ukupnih karotenoida određen je standardnom metodom (British standard, 1977) merenjem apsorbancije ulja rastvorenog u cikloheksanu pri talasnoj dužini od 455 nm.

Određivanje oksidativnog stanja i održivosti ulja

Peroksidni broj

Peroksidni broj (Pbr) ulja određen je standardnom jodometrijskom metodom (ISO, 2001), kojom se određuju produkti nastali oksidacijom ulja ili masti. Metoda se zasniva na reakciji između hidroperoksida i peroksida ulja sa jodovodoničnom kiselinom, koja se oslobađa iz KJ u kiseloj sredini. Proizvod reakcije je oslobođeni elementarni jod, čija je količina direktno proporcionalna količini prisutnih hidroperoksida. Količina izdvojenog joda se određuje titracijom sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Peroksidni broj, izražen u milimolovima po kg uzorka, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\text{Pbr (mmol/kg)} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 500}{m}$$

gde su:

V_1 – zapremina rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju uzorka, u ml;

V_2 – zapremina rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju slepe probe, u ml;

N – koncentracija standardnog rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, u mol/l;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Anisidinski broj

Anisidinski broj (Abr) ulja je određen standardnom metodom (ISO, 2006), kojom se direktno određuje sadržaj neisparljivih karbonilnih jedinjenja tj. sekundarnih proizvoda oksidacije. Određivanje ove vrednosti se zasniva na reakciji *p*-anisidina sa višim nezasićenim aldehidima, pri čemu nastaju Schiff-ove baze koje apsorbuju svetlo u UV oblasti pri talasnoj dužini od 350 nm. Povećanje apsorbancije rastvora ulja u izooktanu na 350 nm, usled reakcije sa *p*-anisidinom, je merilo količine prisutnih karbonilnih jedinjenja. Anisidinski broj, izražen

kao 100 puta vrednost apsorbcije 1%-nog rastvora u reakciji sa *p*-anisidinom na 350 nm, se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$Abr (100 A_{350nm}^{1\%}) = 25 \frac{[(1.2A_1 - A_2) - A_o]}{m}$$

gde su:

A_o – apsorbcija rastvora uzorka bez reagensa *p*-anisidina, u odnosu na izooktan;

A_1 – apsorbcija rastvora uzorka sa reagensom *p*-anisidina, u odnosu na izooktan;

A_o – apsorbcija slepe probe, u odnosu na izooktan;

m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima;

25 i 1,2 su faktori razblaženja.

Oksidativna vrednost

Oksidativna vrednost (OV) ulja, koja je pokazatelj sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, se izračunava pomoću sledeće formule (Gordon, 2001b):

$$OV = 2 \times \text{peroksidni broj} + \text{anisidinski broj}$$

Antiradikalska aktivnost (antiradikalski kapacitet)

Antioksidativna aktivnost ulja određena je spektrofotometrijskom metodom (Martinez i Maestri, 2008) u odnosu na stabilne slobodne DPPH· radikale. Set uzoraka ulja (100 mg rastvorenog u 1 ml toluena) se veoma intenzivno meša (20 sec. na vortex aparatu) sa 3.9 ml rastvora DPPH (1,1'-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radikala u toluenu koncentracije 10^{-4} M. Reakciona smeša se, zatim, ostavlja na tamnom mestu. Absorbancija rastvora se meri u odnosu na slepu probu (čist toluen) pri talasnoj dužini od 515 nm nakon 1, 30 i 60 min u kvarcnim kivetama. Antiradikalska aktivnost ulja, odnosno, količina neizreagovalog DPPH radikala (% DPPH_r) se izračunava pomoću sledeće formule:

$$DPPH_r (\%) = 1 - \left[\frac{A_o - A}{A_o} \times 100 \right]$$

gde su:

A_0 – absorbancija slepe probe;

A – absorbancija uzorka.

Konstruiše se kriva promene količine neizreagovalog DPPH·radikala u funkciji vremena za datu koncentraciju rastvora ulja.

U cilju određivanja vrednosti IC_{50} , koja predstavlja onu količinu ulja koja smanjuje početnu koncentraciju DPPH·radikala za 50%, su pripremljene tri koncentracije rastvora ulja (25, 50 i 75 mg ulja u 1 ml toluena). Zatim je u svaki uzorak dodat 3.9 ml rastvora DPPH·radikala u toluenu koncentracije 10^{-4} M. Absorbancija rastvora je merena u odnosu na slepu probu (čist toluen) pri talasnoj dužini od 515 nm nakon 30 min. od mešanja. Konstruisana je kriva promene koncentracije DPPH· r u zavisnosti od količine ulja, a vrednost IC_{50} je izražena u mg ulja/mg DPPH·radikala.

Antiradikalni kapacitet (ARC) ulja, prema Siger i sar. (2008), je računat kao:

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

Oksidativna stabilnost – Rancimat test

Oksidativna stabilnost ulja je ispitana određivanjem indukcionog perioda (IP) na aparatu Metrohm Rancimat 743 standardnom metodom (ISO, 1996). Metoda se bazira na ubrzanom kvarenju ulja pri povišenim temperaturama i prodivavanju vazduha kroz uzorak, pri čemu se određuje otpornost ulja prema oksidaciji. Indukcioni period, izražen u satima, se određuje konduktometrijski, automatskim registrovanjem provodljivosti u funkciji vremena, usled izdvajanja nižemolekularnih isparljivih kiselina, produkata oksidacije ulja pri definisanim uslovima. U reakcione posude je mereno po 2,5 g ulja, temperatura zagrevanja je iznosila 100, odnosno 120 °C, a protok vazduha 18-20 l/h.

Oksidativna stabilnost – Schaalov test

Određivanje oksidativne stabilnosti Schaalovim testom (Pokorny i sar., 1985) je sprovedeno temperiranjem ulja pri $63 \pm 2^\circ\text{C}$ u kontaktu sa vazduhom, ali bez uticaja svetla, u periodu od 7 dana. U otvorenu staklenu Petri ploču, prečnika 9 cm i dubine 2 cm, se sipa 50 ml ulja i smesti u sušnicu u kojoj je unapred podešena odgovarajuća temperatura. Nakon isteka predviđenog vremena u ulju se odredi peroksidni broj. Stabilnost ulja, izražena kao

promena peroksidnog broja u %, se izračunava prema sledećoj jednačini (Diraman i Dibeklioglu, 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.

STATISTIČKA ANALIZA REZULTATA

U cilju pravilne interpretacije rezultata ispitivanja dobijeni podaci statistički su obrađeni (Hadživuković, 1991), tako što su izračunati:

- aritmetička sredina (\bar{x}), odnosno merilo centralne tendencije osnovnog skupa;
- standardna devijacija (SD), odnosno merilo apsolutne disperzije osnovnog skupa;
- koeficijent korelacije (R^2), odnosno linearna međuzavisnost između dve promenljive i
- značajnost razlika između aritmetičkih sredina primenom jedno i dvodimenzionalne klasifikacije analize varijanse i višestrukog testa intervala (Tucky-test).

Za determinaciju određenih matematičkih modela primenjena je metoda višestepene regresije.

Optimizacija procesa hidrotermičke obrade semena je rađena metodom odzivnih površina (RSM – Response Surface Methodology) SAS statističkog softvera STATISTICA 8.0. Metoda odzivnih površina je odabrana iz razloga, što ova metoda omogućava sagledavanje istovremenog uticaja dva faktora.

REZULTATI I DISKUSIJA

SENZORSKI KVALITET, BIOLOŠKI AKTIVNE KOMPONENTE I OKSIDATIVNA STABILNOST HLADNO PRESOVANIH I DEVIČANSKIH ULJA SEMENA TIKVE

Senzorski kvalitet hladno presovanih i devičanskih ulja

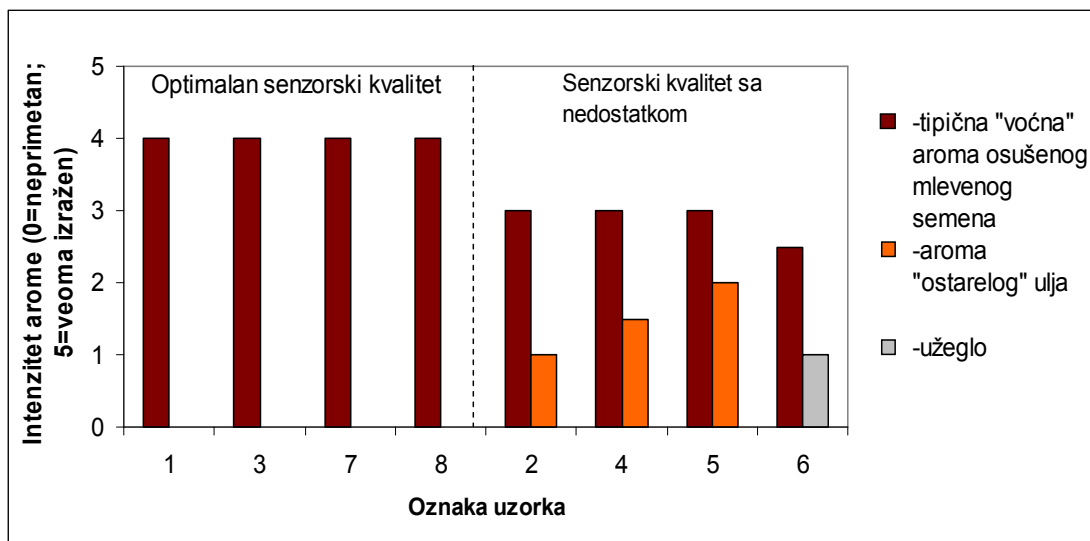
Pri ocenjivanju kvaliteta jestivih nerafinisanih ulja veoma značajno, čak prvo, mesto zauzimaju senzorska svojstva. Za razliku od rafiniranih, hladno presovana ulja imaju izražena senzorska svojstva na izvornu sirovinu i time doprinose formiranju specifične arome hrane i omogućuju poseban gastronomski užitak. Osim toga, senzorska svojstva jestivih ulja su najvažniji parametar kvaliteta od strane potrošača za prihvatljivost proizvoda. Na histogramima datim na slikama 26 i 27 su prikazane ocene senzorskog kvaliteta hladno presovanih i devičanskih ulja tikve nabavljenih neposredno sa tržišta.

Analizom rezultata senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja prikazanih na slici 26 može se reći da je od ukupno osam ispitanih uzoraka polovina imala optimalan kvalitet, dok je kod druge polovine uzoraka utvrđen senzorski kvalitet sa nedostatkom.

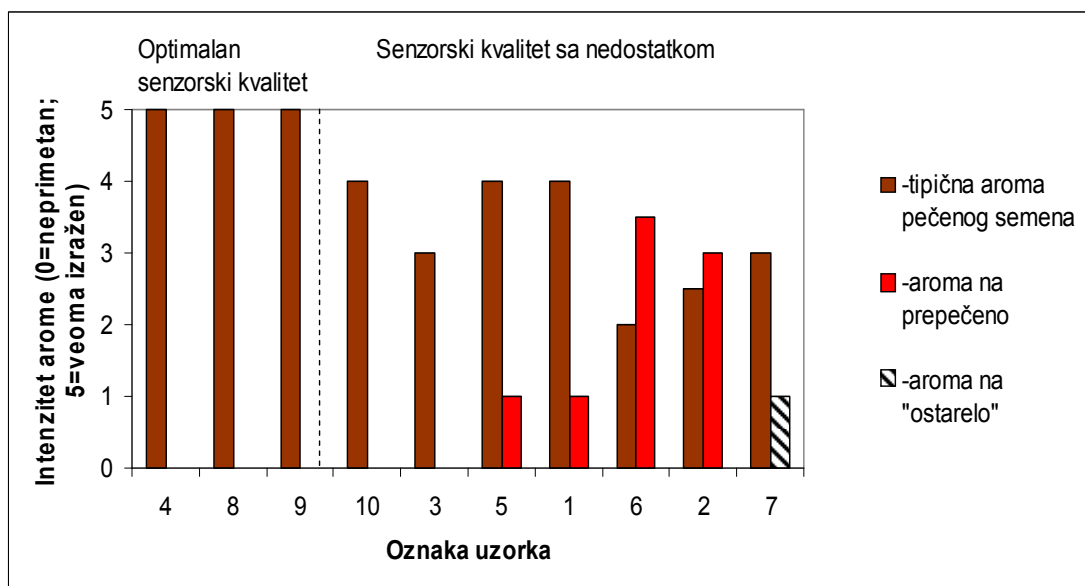
Kod jestivih nerafinisanih ulja senzorski kvalitet obuhvata sledeće karakteristike: aromu, miris i ukus, zatim boju i izgled, odnosno, bistrinu. Međutim, kod ulja semena tikve, kao karakteristika senzorskog kvaliteta ne može se razmatrati bistrina, s obzirom na činjenicu da je tikvino ulje, kako hladno presovano tako i devičansko, izrazito tamno i neprovidno.

Prema Pravilniku o kvalitetu (2006), jestiva nerafinisana biljna ulja sa naznakom sirovine od koje su proizvedena moraju biti *prijatnog ukusa i mirisa svojstvenog sirovini, bez stranog mirisa i bez mirisa i ukusa na užeglo*. Za senzorska svojstva ispitanih uzoraka hladno presovanih ulja (slika 26) može se reći da su vrlo specifična i jedinstvena. Aroma ulja, pre svega ukus, je veoma sličan aromi sirovog-nepečenog semena tikve, bez ikakve arome na „prženo“, strano ili užeglo. Kod uzoraka oznake 1, 3, 7 i 8, kod kojih je utvrđen optimalan senzorski kvalitet, primećena je i blaga „voćna nota“ sa slabo izraženom aromom „zelene jabuke“. Intenzitet arome ovih uzoraka je ocenjen ocenom 4. Kod uzoraka oznake 2, 4 i 5 nedostatak senzorskog kvaliteta se ogleda u slabije izraženoj svojstvenoj aromi ulja, čiji je intenzitet ocenjen ocenom 3, pri čemu je primećena i aroma „ostarelog“ ulja. Najslabiji

senzorski kvalitet registrovan je kod uzorka oznake 6, budući da je u aromi ulja bio jasno izražen ukus na užeglo.



Slika 26. Senzorski kvalitet hladno presovanih ulja semena tikve



Slika 27. Senzorski kvalitet devičanskih ulja semena tikve

Miris hladno presovanih ulja je, takođe svojstven, ali prilično blag, slabo izražen. Literaturni podaci o mirisnim komponentama hladno presovanih ulja od sirovih-nepečenih semenki tikve nisu nađeni.

Analizom rezultata senzorskog kvaliteta devičanskih ulja prikazanih na slici 27 može se zaključiti da je od ukupno deset ispitanih uzoraka svega tri imala optimalan kvalitet, dok je

kod sedam uzoraka utvrđen senzorski kvalitet sa nedostatkom. Kod uzoraka oznake 4, 8 i 9, koji su imali optimalan senzorski kvalitet, aroma se može opisati kao izuzetno prijatna i “puna”, pri čemu su miris i ukus ulja bili veoma intenzivni, svojstveni i specifični, nalik aromi optimalno pečenog semena tikve. Aroma kod uzoraka 3 i 10 je bila takođe prijatna i svojstvena, međutim slabijeg intenziteta, što je verovatno rezultat blaže termičke obrade testa. Za razliku od njih, uzorci 5 i 1 su imali izraženu prijatnu aromu, međutim, primetna je bila i aroma na prepečeno. Aroma na prepečeno kod uzoraka 2 i 6 je bila još jače izražena (intenziteta 3 i 3.5), što je prouzrokovalo i nesvojstven senzorski kvalitet ulja sa epitetom gorko-masnog ukusa. Senzorski kvalitet uzorka 7, takođe znatno odstupa od optimalnog, budući da je aroma bila slabijeg intenziteta, a bio je izražen i ukus “ostarelog” ulja. Veći udeo uzoraka kod kojih senzorski kvalitet odstupa od optimalnog je, najverovatnije, rezultat šaržne proizvodnje ulja, pri čemu se pojedine partije mogu bitno razlikovati po aromi u zavisnosti od intenziteta termičke obrade mlevenog semena pre presovanja.

Mirisne komponente ulja dobijenih od pečenih semenki su detaljno analizirane u svetskoj literaturi. Matsui i sar. (1997) su identifikovali 24 aktivne mirisne komponente, pri čemu se karakteristična aroma devičanskog tikvinog ulja u velikoj meri pripisuje pirazinima.

Literaturni podaci o uporednim analizama senzorskih karakteristika tikvinih ulja nisu nađeni. Međutim, Institut za istraživanje lipida u okviru Saveznog istraživačkog centra za hranu i ishranu u Nemačkoj (Matthäus i Brühl, 2008) je sproveo detaljna istraživanja kvaliteta devičanskih repičinih ulja sa tržišta. Prema njihovim nalazima jedna četvrtina, od ispitanih 39 uzoraka, je imala prijatna senzorska svojstva, u skladu sa zahtevima potrošača, dok relativno veliki udeo uzoraka je imalo bar jednu senzorsku „grešku“, najčešće na ukusu. Od ovih ulja sa senzorskom greškom, takođe jedna četvrtina nije bila čak ni za upotrebu u ljudskoj ishrani zbog izražene arome ulja na „ostarelo-bajato-ustajalo“. Razloge za veoma heterogeni senzorski kvalitet repičinog ulja autori su objasnili velikim variranjem kvaliteta sirovine za proizvodnju ulja.

Raß i sar. (2008) su u svojim istraživanjima za proizvodnju visokokvalitetnog hladno presovanog suncokretovog ulja posebnu pažnju poklonili senzorskom kvalitetu. Nepoželjne negativne senzorske karakteristike ulja su opisali kao: na prženo, sagorelo, užeglo, ustajalo i buđavo. Ovi atributi ne bi smeli da se pojave u kvalitetnom hladno presovanom ulju, budući da su direktno povezani sa neadekvatnim čuvanjem sirovine (ukus na ostarelo, buđavo), preradom semena (ukus na pečeno, sagorelo) ili čuvanjem ulja (užeglo).

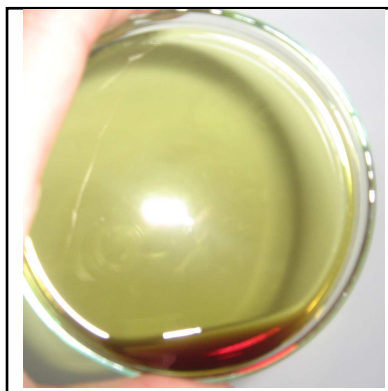
Lankmayr i sar. (2004) su izvršili osnovnu senzorsku klasifikaciju, kao „dobro“ ili „loše“ Štajersko tikvino ulje, analizom 186 komercijalnih uzoraka na bazi spektralnih karakteristika u oblasti talasne dužine od 410 do 445 nm. Ulja su bila prihvatljivog „dobrog“ senzorskog kvaliteta u slučaju da je intenzitet pika pri 418 nm bio veći od intenziteta pika pri 434 nm, i obrnuto za ulja neprihvatljivog „lošeg“ senzorskog kvaliteta.

Za razliku od rafiniranih, vizuelno detektovana boja jestivih nerafiniranih ulja je, takođe, značajan faktor ukupnog senzorskog kvaliteta. Boja može odigrati važnu ulogu i za odabir ulja budući da predstavlja senzorsku karakteristiku koju potrošači neposredno opažaju.

Po vizuelnoj oceni boja hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve se međusobno dosta razlikuje. Hladno presovano ulje se može opisati kao viskozna tečnost crvenkaste boje sa zeleno-narandžastim nijansama. Između ispitanih uzoraka hladno presovanih ulja vizuelno nije uočena nikakva razlika u boji. Devičansko ulje se može opisati kao gusta viskozna tečnost, izrazito tamnosmeđe (mrke) boje, sa tamnozelenim nijansama. Takođe, ni kod devičanskih ulja između uzoraka vizuelno nisu uočene značajne razlike u boji. Međutim, treba reći da vizuelni utisak boje, kako kod hladno presovanih tako i kod devičanskih ulja semena tikve, veoma zavisi od debljine sloja ulja pri posmatranju. Crvenkasto-smeđa boja tikvinog ulja se vizuelno detektuje pri posmatranju debljeg sloja, dok ulja razlivena u tankom sloju imaju izrazito zelenu boju, i to svetlije zelenu kod hladno presovanog, odnosno, tamnozelenu kod devičanskog ulja, slika 28 i 29.



Slika 28. Vizuelni utisak boje devičanskog i hladno presovanog ulja semena tikve (posmatrajući deblji sloj ulja)



Slika 29. Vizuelni utisak boje hladno presovanog ulja – uzorak 1
(posmatrajući tanak sloj ulja)

Pojavu dihromatizma (dvobojnosti) tikvinog ulja detaljno su izučavali Kreft i Kreft (2007) pri čemu su ustanovili da je boja intenzivno zelena pri debljini sloja do 0,7 mm, odnosno crvena pri debljini sloja iznad 0,7 mm. Pri debljini od 0,7 mm intenzitet crvene i zelene boje je podjednak, te boja ulja se pojavljuje kao žuta.

Fruhworth i Hermetter (2007) su boju devičanskog ulja golosemene tikve okarakterisali kao tamnozelenu sa pratećom narandžasto-crvenom fluorescencijom. Emisioni maksimum za crvenu fluorescenciju metanolnog rastvora štajerskog tikvinog ulja ustanovili su pri 635 nm. Opis boje tikvinog ulja u literaturi se kreće od braonkasto-žute (Younis i sar., 2000), tamnozelene (Teppner, 2000; Murkovic i sar., 1996), tamnozelene do crvenkasto-narandžaste (Murkovic i sar., 2004) ili tamnocrvenkasto-braon do svetlo žućkasto-zelene (Kreft i Kreft, 2007).

Na bazi analize dominantnih senzorskih svojstava, arome, mirisa, ukusa i boje, može se zaključiti da hladno presovana i devičanska ulja semena tikve imaju veoma specifična i prepoznatljiva senzorska svojstva, a da se međusobno bitno razlikuju.

Boja hladno presovanih i devičanskih ulja

Imajući u vidu specifičnu boju koja je posebno karakteristična za ulje semena tikve, a vizuelno je teško definisati, u okviru ove teze je izvršeno i instrumentalno određivanje boje. U tabeli 18 i 19 su prikazani rezultati pojedinih parametara instrumentalnog određivanja boje u CIE i CIE $L^*a^*b^*$ sistemu pomoću aparata Minolta Chroma Meter CR-400.

Tabela 18. Rezultati instrumentalnog određivanja boje hladno presovanih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	CIE sistem		CIE $L^*a^*b^*$ sistem			Oblast boje ²
	λ^1 (nm)	čistoća boje (%)	L^* svetloća	a^*	b^*	
1	591	5,80	17,48	3,25	0,41	narandžasta
2	592	7,14	17,51	3,05	0,46	narandžasta
3	595	6,94	18,29	3,51	0,47	narandžasta
4	598	5,44	17,82	3,83	0,61	crveno-narandžasta
5	590	5,76	18,16	3,10	0,50	narandžasta
6	597	5,52	17,46	3,23	0,47	crveno-narandžasta
7	596	7,64	17,52	4,03	0,74	narandžasta
8	597	6,16	19,19	3,78	0,37	crveno-narandžasta

¹ dominantna talasna dužina

² oblast spektralne boje za dominantnu talasnu dužinu na dijagramu hromatičnosti po CIE sistemu
 a^* - udeo crvene (+) i zelene (-) boje; b^* - udeo žute (+) i plave (-) boje
 Rezultati predstavljaju srednju vrednost dva određivanja

Rezultati instrumentalnog određivanja boje ispitanih uzoraka hladno presovanih ulja (tabela 18) ukazuju da se dominantna talasna dužina nalazi u opsegu od 590 nm (uzorak 5) do 598 nm (uzorak 4) i obuhvata dve oblasti boje na dijagramu hromatičnosti: oblast narandžaste i crveno-narandžaste boje. Dominantnu talasnu dužinu u oblasti narandžaste boje imalo je 70% uzoraka, a 30% u oblasti crveno-narandžaste.

Kod devičanskih ulja (tabela 19) dominantna talasna dužina se nalazi u oblasti od 573 nm (uzorak 2) do 583 nm (uzorci 7 i 10), što obuhvata 3 oblasti boje, i to: oblast zeleno-žute, žute i žuto-narandžaste.

Dominantne talasne dužine u crveno-narandžastoj oblasti ukazuju da je boja hladno presovanog tikvinog ulja rezultat, pre svega, prisustva uglavnom karotenoida. Kod devičanskog ulja, budući da oblast obuhvata opseg zelenkasto-žuto-narandžaste boje ukazuje da se vizuelna boja formira prisustvom žutih i zelenih pigmenata, odnosno, karotenoida i hlorofila. Ovu činjenicu potkrepljuju i rezultati čistoće boje, prikazanih takođe u tabeli 18 i 19. Srednja vrednost čistoće boje hladno presovanih ulja iznosi $6,30 \pm 0,83\%$ (u opsegu od 5,44 do 7,64%), a kod devičanskih ulja $5,13 \pm 0,53\%$ (u opsegu od 4,32 – 5,80%). Nešto veću čistoću ima boja hladno presovanih ulja, mada se generalno može reći da je čistoća boje

tikvinog ulja, bez obzira kojoj vrsti pripada, prilično mala (čistoća boje na spektralnoj liniji iznosi 100%). Ovo ukazuje na prisustvo raznih jedinjenja određenih hromanolnih svojstava, kao što su pigmenti, fenoli, fosfolipidi i dr., koja interferiraju i utiču na formiranje boje ulja.

Rezultati za svetloću, koji su vrlo slični, bez obzira o kojoj vrsti tikvinog ulja se radi, kreću se oko 18, što ukazuje na tamniju boju koja se veoma jasno opaža i vizuelno. Parry i sar. (2006) su određivali boju hladno presovanih specijalnih semenskih ulja (seme tikve, crnog luka, peršuna, čička i sl.) i naveli podatak L-vrednosti za tikvino ulje od $0,7 \pm 0,11$, dok su se kod ostalih ulja vrednosti kretale od $1,22 \pm 0,04$ do $10,64 \pm 0,19$ (prema Hunter Lab sistemu boja).

Andelković i sar. (2010) su, takođe, ispitivali parametre boje tikvinih ulja po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu. Prema njihovim rezultatima svetloća L^* (65) pet uzoraka ulja semena tikve proizvedenih u Sloveniji se kretala od $43,09 \pm 0,08$ do $49,53 \pm 0,43$. Kod ulja nabavljenog iz lokalnog marketa u Belgiji svetloća je bila $43,99 \pm 0,17$.

Tabela 19. Rezultati instrumentalnog određivanja boje devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	CIE sistem		CIE $L^*a^*b^*$ sistem			Oblast boje ²
	λ^1 (nm)	čistoća boje (%)	L^* svetloća	a^*	b^*	
1	576	4,83	17,80	1,14	0,22	žuta
2	573	4,61	17,47	1,00	0,25	zeleno-žuta
3	581	4,32	17,79	1,74	-0,10	žuto-narandžasta
4	580	5,71	17,91	1,64	0,32	žuta
5	572,5	5,23	17,40	1,01	0,24	zeleno-žuta
6	575,5	5,41	18,51	1,40	0,34	žuta
7	583	5,76	19,56	2,16	0,24	žuto-narandžasta
8	580	5,00	19,94	1,65	0,13	žuta
9	574	4,67	17,95	1,20	0,11	zeleno-žuta
10	583	5,80	18,04	2,13	0,29	žuto-narandžasta

¹ dominantna talasna dužina

² oblast spektralne boje za dominantnu talasnu dužinu na dijagramu hromatičnosti po CIE sistemu
 a^* - udeo crvene (+) i zelene (-) boje; b^* - udeo žute (+) i plave (-) boje
 Rezultati predstavljaju srednju vrednost dva određivanja

Prema vrednostima a^* i b^* hladno ceđena i devičanska ulja se, takođe razlikuju. Kod hladno presovanih ulja je veći udeo crvene boje u odnosu na udeo žute boje; vrednosti a^* se kreću od 3,05 do 4,03, a vrednosti b^* od 0,37 do 0,74. Kod devičanskih ulja vrednosti a^* su manje; kreću se od 1,00 do 2,16, a vrednosti b^* od 0,11 do 0,34. Jedino kod uzorka oznake 3 je zabeležena negativna vrednost b^* od -0,10. Literaturni podaci za pokazatelje a^* i b^* kod devičanskih ulja tikve su veoma različiti, za a^* se kreću od $-0,15 \pm 0,32$ do $3,44 \pm 0,09$, a za b^* od $-0,32 \pm 0,10$ do $8,47 \pm 0,52$ (Parry i sar., 2006; Andjelković i sar., 2010).

Određivanje boje ulja po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu se sve više primenjuje. Cheikh-Rouhou i sar. (2007) su na bazi viših vrednosti a^* zaključili da ulje raznih sorti semena crnog kima sadrži žute pigmente, te da je ulje atraktivne boje za potrošače.

Ispitivanjem boje hladno presovanih ulja semena kima, šargarepe, brusnice i konoplje Parker i sar. (2003) su ustanovili da je najsvetlije bilo ulje semena šargarepe, a najtamnije konopljino, gde su vrednosti $L^*a^*b^*$ bile $0,93 \pm 0,06$; $2,88 \pm 0,07$ i $1,44 \pm 0,10$, respektivno.

Osnovne karakteristike boje devičanskih maslinovih ulja (1700 uzoraka) u CIE $L^*a^*b^*$ sistemu prema Melgosa i sar. (2004) su: $L^* = 85,4$; $a^* = -1,2$ i $b^* = 84,9$.

Vrednosti CIE $L^*a^*b^*$ za ostala biljna ulja, kao što su palmino, sojino, suncokretovo, maslinovo i kukuruzno se kreću od 63,4 do 69,5; od 3,8 do 4,4 i od 9,2 do 10,4, respektivno (Hsu i Yu, 2002).

Prosečne vrednosti i opseg pokazatelja boje ispitivanih hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve prikazani su u tabeli 20.

Tabela 20. Prosečne vrednosti i opseg pokazatelja boje hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Pokazatelj boje	Hladno presovano ulje		Devičansko ulje	
	Sr. vrednost \pm st. dev.	Opseg	S. vrednost \pm st. dev.	Opseg
Dominantna tal. dužina λ (nm)	$594,5 \pm 3,07$	590 – 598	$577,8 \pm 4,06$	573 – 583
Čistoća boje (%)	$6,30 \pm 0,83$	5,44 – 7,64	$5,13 \pm 0,53$	4,32 – 5,80
L^* svetloća	$17,93 \pm 0,60$	17,46 – 19,19	$18,24 \pm 0,86$	17,40 – 19,94
a^* (udeo crvene)	$3,47 \pm 0,37$	3,05 – 4,03	$1,51 \pm 0,43$	1,00 – 2,16
b^* (udeo žute)	$0,50 \pm 0,12$	0,37– 0,74	$0,20 \pm 0,13$	- 0,1 – 0,34

Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanih i devičanskih ulja

Kao što je napred izneto, pri senzorskom ispitivanju kvaliteta tikvinog ulja boju je dosta teško opisati zbog postojanja pojave dihromatizma. Iz tih razloga u okviru ove teze je primenjena i metodologija određivanja boje merenjem transparentije ulja pri različitim talasnim dužinama. Budući da su kod većine jestivih biljnih ulja nosioci boje karotenoidi, koji maksimum apsorpcije pokazuju pri talasnoj dužini od 440 do 460 nm, transparentija se određuje upravo u opsegu ovih talasnih dužina (Oštrić-Matijašević i sar., 1980). Visoka vrednost apsorpcije ulja pri 450 nm (talasna dužina koja je približno na donjoj granici osetljivosti ljudskog oka) odgovara visokom sadržaju žutih pigmenata (Cheikh-Rouhou i sar., 2007). Zbog izuzetno tamne boje tikvinog ulja, za određivanje transparentije pripremljen je rastvor ulja u CCl_4 i heksanu u koncentraciji od 10 vol.%. Transparentije su merene na talasnim dužinama od 455 nm, kao i pri prosečnoj vrednosti dominantnih talasnih dužina tj. 580 i 595 nm. Pri tom je određena jačina korelacione veze transparentije i ukupnih karotenoida.

Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanih ulja

U tabeli 21 su prikazane vrednosti sadržaja ukupnih karotenoida i transparentija rastvora hladno presovanih ulja u CCl_4 i heksanu pri različitim talasnim dužinama, a u tabeli 22 su date srednje vrednosti i sumirane korelacione veze.

Kao što se iz tabele 22 vidi srednja vrednost transparentije rastvora hladno presovanog ulja u CCl_4 iznosi $15,38 \pm 3,52$ %, a u heksanu $23,54 \pm 4,12$ %. S obzirom na to da je koncentracija rastvora ulja bila svega 10 vol.%, može se reći da su dobijene vrednosti prilično male. Ovo takođe ukazuje na prisustvo veće količine žutih pigmenata ili drugih komponenata koji utiču na boju ulja.

Tabela 21. Sadržaj ukupnih karotenoida i transparentija rastvora hladno presovanih ulja semena tikve u CCl₄ i heksanu

Pokazatelj	Oznaka uzorka							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ukupni karotenoidi (mg/kg)	218,30	209,15	217,07	134,90	211,60	192,64	194,72	177,73
Talasna dužina	Transparentija (%) rastvora ulja u CCl ₄ (1:10 v/v)							
455 nm	13,99	13,05	10,58	21,95	13,08	15,87	16,72	17,76
Koeficijent korelacije	-0,94							
580 nm	68,83	63,38	62,22	70,98	61,84	67,04	70,25	69,95
Koeficijent korelacije	-0,67							
595 nm	72,20	66,88	68,91	69,54	65,24	70,18	75,36	73,14
Koeficijent korelacije	-0,19							
Talasna dužina	Transparentija (%) rastvora ulja u heksanu (1:10 v/v)							
455 nm	21,27	20,89	18,01	31,45	21,28	25,06	25,64	24,74
Koeficijent korelacije	-0,94							
580 nm	64,04	62,85	62,04	72,57	62,24	66,45	68,42	66,75
Koeficijent korelacije	-0,92							
595 nm	72,16	66,03	71,58	74,61	65,74	69,70	72,38	69,53
Koeficijent korelacije	-0,51							

Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja

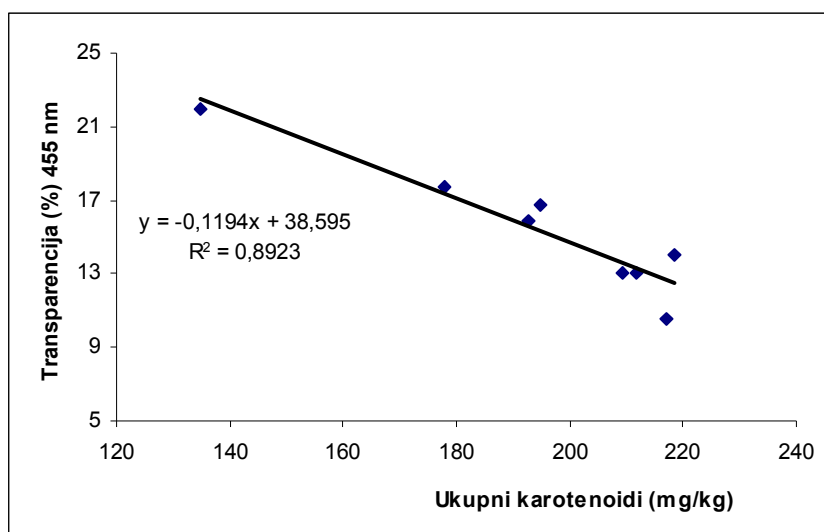
Tabela 22. Korelacione veze sadržaja ukupnih karotenoida i transparentije rastvora hladno presovanih ulja semena tikve (srednje vrednosti)

Talasna dužina (nm)	Transparentija (%) sv. ± sd	Koef. kor. r ₁₂	Transparentija (%) sv. ± sd	Koef. kor. r ₁₂
	Rastvor ulja u CCl ₄		Rastvor ulja u heksanu	
455	15,38 ± 3,52	-0,94	23,54 ± 4,12	-0,94
580	66,81 ± 3,79	-0,67	65,67 ± 3,64	-0,92
595	70,18 ± 3,32	-0,19	70,22 ± 3,12	-0,51
Karotenoidi	194,51 ± 27,82 (mg/kg)			

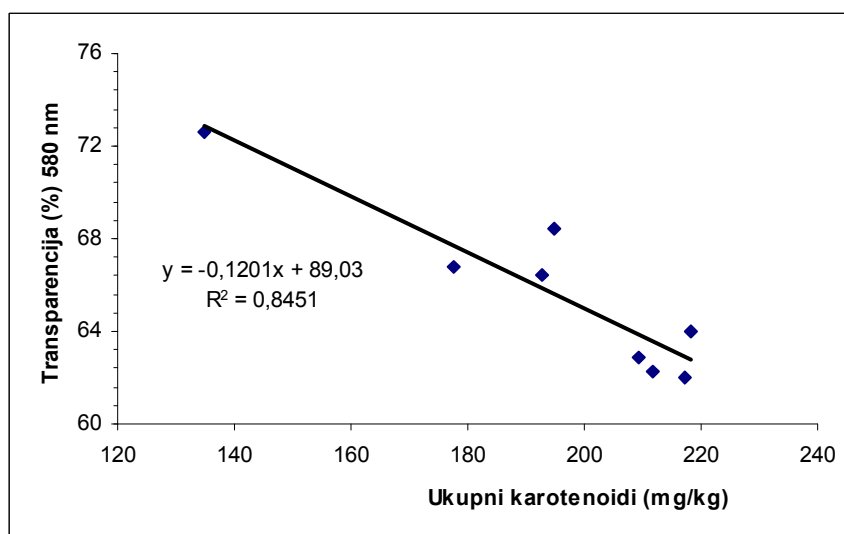
Iz tabele 22 se, takođe, vidi da je koeficijent korelacije između transparentija i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanog ulja negativan. To pokazuje da je veza između promenljivih u obrnutoj srazmeri tj. porast sadržaja ukupnih karotenoida praćen je opadanjem transparentije. Takođe se iz vrednosti koeficijenata korelacije vidi, da je jačina korelacione veze rastvora ulja u CCl_4 i u heksanu na talasnoj dužini od 455 nm vrlo jaka, pa nije bitno koji će se rastvarač koristiti, jer je vrednost kod oba rastvarača ista i približno jednaka jedinici. Na talasnoj dužini od 580 nm jačina korelacione veze rastvora ulja u CCl_4 je značajna, a kod rastvora ulja u heksanu je vrlo jaka, što znači da je bolje koristiti heksan kao rastvarač na ovoj talasnoj dužini. Na talasnoj dužini od 595 nm jačina korelacione veze rastvora ulja u CCl_4 je slaba, a značajna je kod rastvora ulja u heksanu. Kod hladno presovanog ulja očigledno je najbolje merenje na talasnoj dužini od 455 nm, pri čemu su vrednosti koeficijenata korelacije iste za oba rastvarača.

Podaci iz literature ukazuju da je transparentija rafinisanog suncokretovog ulja veoma visoka i kreće se u intervalu od 80,15 do 86,80% (Oštrić-Matijašević i sar., 1980). Transparentija hladno presovanog suncokretovog ulja različitih proizvođača se kreće u veoma širokom intervalu, od 14,0 do 72,6%, najčešće 50-60%, što ulju daje svojstvenu zlatnožutu boju (Conjić, 2004; Dimić i Romanić, 2004; Ćurić 2005; Dimić, 2005). Prema literaturnim podacima transparentija devičanskog maslinovog ulja iznosi 2,1 do 7,7 % (Dimić i Romanić, 2004), a hladno presovanog ulja semena lana 10-70% (Papović, 2005).

Na slici 30 je prikazana zavisnost sadržaja ukupnih karotenoida i transparentije pri talasnoj dužini od 455 nm rastvora hladno presovanog ulja semena tikve u CCl_4 (a), kao i rastvora ulja u heksanu pri talasnoj dužini od 580 nm (b). Kao što se vidi, dobijene su pravolinijske zavisnosti sa veoma visokim koeficijentom korelacije.

a) rastvor ulja u CCl₄

b) rastvor ulja u heksanu



Slika 30. Zavisnost transparenije i sadržaja ukupnih karotenoida hladno presovanog ulja semena tikve

Korelacija transparentije i sadržaja ukupnih karotenoida devičanskih ulja

U tabeli 23 su prikazani rezultati određivanja sadržaja ukupnih karotenoida i transparentija rastvora devičanskih ulja u CCl₄ i heksanu pri različitim talasnim dužinama, a u tabeli 24 su date srednje vrednosti i sumirane korelacione veze.

Tabela 23. Sadržaj ukupnih karotenoida i transparentija rastvora devičanskih ulja semena tikve u CCl₄ i heksanu

Pokazatelj	Oznaka uzorka							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ukupni karotenoidi (mg/kg)	411,41	378,21	261,51	378,77	367,35	236,79	526,41	261,70
Talasna dužina	Transparentija (%) rastvora ulja u CCl ₄ (1:10 v/v)							
455 nm	1,36	2,00	4,99	1,28	1,84	8,32	0,32	1,07
Koeficijent korelacije	-0,70							
580 nm	40,16	34,57	39,38	32,26	35,96	56,76	15,77	24,51
Koeficijent korelacije	-0,63							
595 nm	38,79	31,41	35,38	30,15	41,04	58,85	12,65	26,03
Koeficijent korelacije	-0,64							
Talasna dužina	Transparentija (%) rastvora ulja u heksanu (1:10 v/v)							
455 nm	2,84	3,98	10,33	3,74	4,21	13,54	0,57	2,31
Koeficijent korelacije	-0,74							
580 nm	42,21	36,26	46,17	40,28	38,45	57,27	17,24	29,76
Koeficijent korelacije	-0,70							
595 nm	43,28	36,27	47,50	40,98	44,02	63,45	17,26	29,09
Koeficijent korelacije	-0,68							

Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja

Sadržaj ukupnih karotenoida, kao što pokazuju rezultati u tabeli 23, je znatno veći u devičanskom ulju, $352,76 \pm 96,51$ mg/kg, u odnosu na hladno presovano, $194,51 \pm 27,82$ mg/kg. Može se uočiti da je standardna devijacija kod devičanskih ulja, takođe velika, što ukazuje na bitne razlike sadržaja između pojedinačnih uzoraka. To može biti razlog sortnih karakteristika semena ili uticaj različiti parametara procesa termičke obrade testa pre izdvajanja ulja. Zbog većeg sadržaja pigmenata transparentija uzoraka je daleko manja, prosečne vrednosti su $2,65 \pm 2,67\%$ u CCl₄ i $5,19 \pm 4,41\%$ u heksanu pri talasnoj dužini od 455 nm. Korelacione veze kod devičanskih ulja su značajne i vrednosti su približno jednake

na svim talasnim dužinama, kreću se od -0,63 do -0,74, međutim slabije su u odnosu na hladno presovana ulja.

Tabela 24. Korelacione veze sadržaja ukupnih karotenoida i transparentije rastvora devičanskih ulja semena tikve (srednje vrednosti)

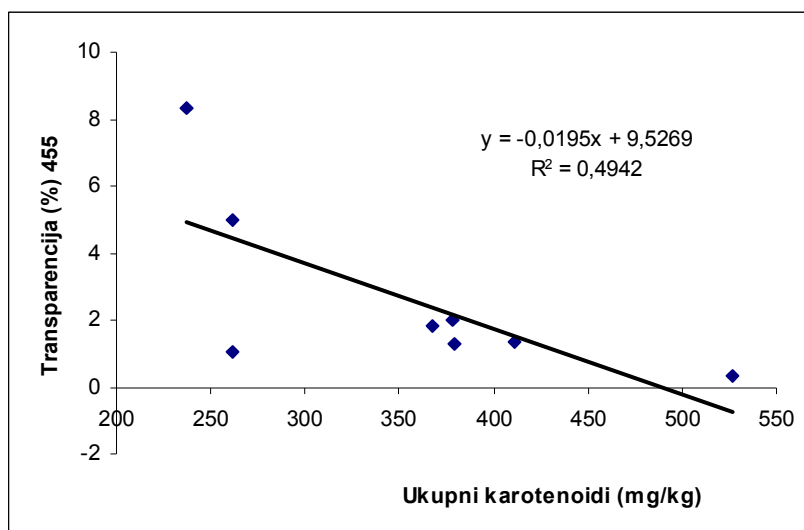
Talasna dužina (nm)	Transparentija (%) sv. \pm sd	Koef. kor. r_{12}	Transparentija (%) sv. \pm sd	Koef. kor. r_{12}
	Rastvor ulja u CCl ₄		Rastvor ulja u heksanu	
455	2,65 \pm 2,67	-0,70	5,19 \pm 4,41	-0,74
580	34,92 \pm 11,99	-0,63	38,46 \pm 11,72	-0,70
595	34,29 \pm 13,27	-0,64	40,23 \pm 13,54	-0,68
Karotenoidi	352,76 \pm 96,51 (mg/kg)			

Na slici 31 je prikazana zavisnost sadržaja ukupnih karotenoida i transparentije pri talasnoj dužini od 455 nm rastvora devičanskog ulja u CCl₄ (a), kao i rastvora ulja u heksanu pri talasnoj dužini od 580 nm (b). Kao što se vidi, i kod devičanskih ulja je dobijena pravolinijska zavisnost, međutim, koeficijenti korelacije su znatno manji u odnosu na hladno presovana ulja. Na ovo najverovatnije utiče i čistoća boje, koja je kod devičanskih ulja manja u odnosu na hladno presova (tabela 20).

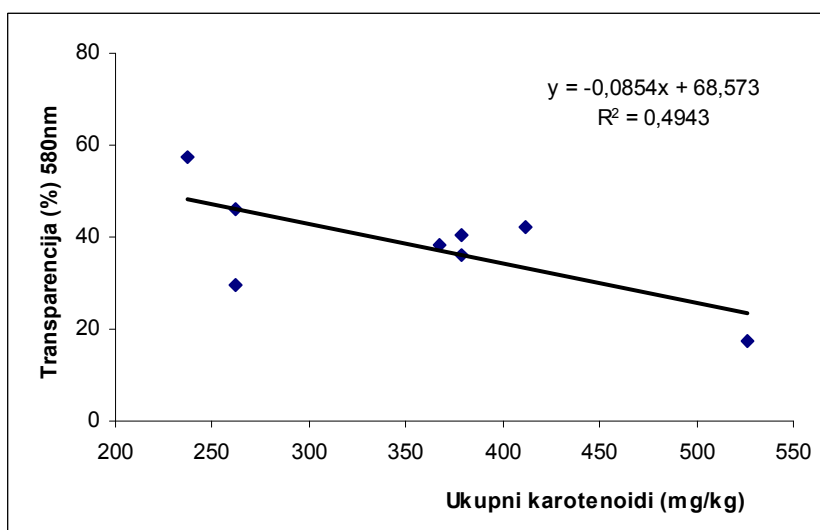
Literaturni podaci o sadržaju karotenoida u ulju semena tikve su veoma oskudni, a pri tom i prilično različiti. Esuoso i sar. (1998) navode podatak o sadržaju karotenoida u ulju semena *Telfairia occidentalis* od 181 mg/kg. Vasconcellos i sar. (1980) su za ulje semena tikve *Cucurbita foetidissima* publikovali vrednost od 109,7 \pm 55,0 mg/kg, pri čemu su se pojedinačni rezultati kretali u opsegu od 51,3 do 231,5 mg/kg.

Sadržaj β -karotena u tikvinom ulju proizvedenom u Poljskoj, prema Tuberoso i sar. (2007) iznosi 5,5 \pm 0,1 mg/kg. Po njihovim rezultatima u asortimanu hladno ceđenih ulja lana, koštica grožđa, kukuruznih klica, kikirikija, repice, soje, suncokreta i masline, jedino je kod maslinovog ulja nađen veći sadržaj β -karotena, 6,9 \pm 0,1 mg/kg, u odnosu na tikvino ulje. Kod većine nabrojanih ulja sadržaj β -karotena je bio manje od 1mg/kg. U devičanskom maslinovom ulju Gómez-Alonso i sar. (2007) su karotenoide našli u količini od 6,32 \pm 0,02 mg/kg.

Tuberoso i sar. (2007) su ustanovili i korelaciju između sadržaja β -karotena i CIE b^* vrednosti tikvinog ulja sa značajnim koeficijentom od $r = +0,63$.

a) rastvor ulja u CCl₄

b) rastvor ulja u heksanu



Slika 31. Zavisnost transparencije i sadržaja ukupnih karotenoida devičanskih ulja semena tikve

Biološki aktivne komponente hladno presovanih i devičanskih ulja

Sastav masnih kiselina

Pri razmatranju biološki aktivnih komponenata jestivih ulja, sastav masnih kiselina i njihov sadržaj je od posebne važnosti. Osim što organizmu obezbeđuju najveće količine energije, pojedine masne kiseline imaju esencijalnu ulogu u normalnom funkcionisanju organizma, a mogu da deluju i protektivno kod raznih zdravstvenih poremećaja. Kao što se iz tabele 25 i 26 vidi, u sastavu masnih kiselina tikvinog ulja, kako hladno presovanog tako i devičanskog, dominantne su četiri masne kiseline i to: palmitinska, stearinska, oleinska i linolna. Njihov ukupan sadržaj čini oko 99% svih masnih kiselina. Prosečan sadržaj zasićenih masnih kiselina kod hladno presovanih ulja je $15,62 \pm 1,39$, a kod devičanskih $14,45 \pm 1,21\%$.

Sadržaj ukupnih nezasićenih masnih kiselina je znatno veći od zasićenih, kod hladno presovanih ulja u proseku iznosi $83,39 \pm 1,46$, a kod devičanskih $85,45 \pm 1,32\%$.

Najzastupljenije masne kiseline u sastavu svih uzoraka su oleinska i linolna kiselina; $38,62 \pm 2,40\%$ oleinske i $44,29 \pm 2,37$ linolne kod hladno presovanih, odnosno $36,19 \pm 2,75\%$ oleinske i $49,07 \pm 4,13\%$ linolne kiseline kod devičanskih ulja. Na bazi dobijenih vrednosti može se reći da tikvino ulje pripada grupi jestivih ulja oleinsko-linolnog tipa, što je u skladu i sa literaturnim podacima. Prema rezultatima Fruhwirt i Hermetter (2007) srednja vrednost sadržaja oleinske kiseline u 100 različitih inbred linija golosemene tikve sorte „Štajerska“ je iznosila 33,3%, a linolne kiseline 48,6%. Haiyan i sar. (2007) su u hladno ceđenom ulju semena tikve našli oleinsku kiselinu u količini od 37,7% i linolnu od 44,0%, a prema podacima Younis i sar. (2000) opseg oleinske kiseline je bio od 28,3 do 34,0%, a linolne od 43,0 do 50,3%. Grupa autora, Neđeral-Nakić i sar. (2006) su oleinsku kiselinu kod šest uzoraka tikvinog ulja proizvedenih u različitim pogonima zapadne Slovenije i severne Hrvatske našli u količini od $35,12 \pm 4,31\%$, a linolnu od $46,58 \pm 4,41\%$. Sadržaj istih masnih kiselina u ulju semena tikve sa ljuskom iznosio je $30,46 \pm 2,08$ i $51,51 \pm 2,19\%$, respektivno.

Opširna istraživanja još od 1950-ih o uticaju ω -6 polinezasićenih masnih kiselina na snižavanje nivoa koncentracije serum holesterola dovela su do dominacije uloge ovih masnih kiselina u metabolizmu lipida. Ustanovljeno je da su ω -6 masne kiseline posebno značajne na polju kardiovaskularnih bolesti. Mogućnost proizvodnje biljnih ulja i njihova upotreba u cilju snižavanja serum holesterola dovela je do znatnog povećanja interesovanja za biljnim uljima bogatim ω -6 masnim kiselinama (Simopoulos, 2002). U tom pogledu za sve ispitane uzorke tikvinog ulja se može reći da su nutritivno visoko vredni, budući da je sadržaj linolne ω -6

masne kiseline visok, u proseku iznosi oko 44% kod hladno presovanih i 49% kod devičanskih ulja. Prema literaturnim podacima izvesno variranje sastava masnih kiselina je u direktnoj korelaciji sa klimatskim uslovima uzgoja tikve. Ukoliko je temperatura niža u poslednjim nedeljama sazrevanja semena sadržaj linolne kiseline se povećava na račun smanjenja oleinske. Po rezultatima Murkovića i sar. (1999) pri prosečnoj temperaturi u julu i avgustu od 15,8 °C sadržaj linolne kiseline je iznosio 48%, a pri temperaturi ispod 15,2 °C se povećao na 57%.

Posebno značajna esencijalna α -linolenska masna kiselina iz familije ω -3 je nađena kod četiri uzorka hladno presovanih ulja u količini od 1,04 do 1,47% (uzorci oznake 3, 4, 6 i 7), dok je kod ostala 4 uzorka (oznake 1, 2, 5 i 8) bila prisutna samo u tragovima. Kod devičanskih ulja ova masna kiselina je u najvećoj količini od 1,79% nađena kod ulja oznake 1, dok je kod svih ostalih uzoraka devičanskih ulja bila takođe prisutna samo u tragovima. α -linolenska kiselina, ukoliko je prisutna čak i u veoma malim količinama, značajno povećava nutritivnu vrednost tikvinog ulja (Connor, 2000; Simopoulos, 2002).

Odnosu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina jestivih ulja u savremenoj ishrani se, takođe, poklanja velika pažnja. Zbog visoko aterogenog potencijala zasićenih masnih kiselina (Lepšanović i Lepšanović, 2000) preporučuje se da njihov odnos bude ispod 1 (Matijašević i Turkulov, 1980). Na osnovu podataka iz tabele 25 i 26 se može zaključiti da je odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina svih uzoraka daleko ispod 1, što takođe daje pozitivan doprinos nutritivnoj vrednosti tikvinog ulja.

Tabela 25. Sastav masnih kiselina uzoraka hladno presovanih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Masna kiselina* (% m/m)					Σ zasićenih	Σ nezasićenih	Odnos** Z/NZ
	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3			
1	11,45	5,15	39,86	43,40	tragovi	16,60	83,26	0,20
2	11,13	5,30	39,79	43,59	tragovi	16,43	83,38	0,20
3	10,91	4,08	34,22	46,89	1.20	14,99	82,31	0,18
4	10,55	4,44	41,67	41,86	1.47	14,99	85,00	0,18
5	10,32	4,20	36,95	48,52	tragovi	14,52	84,47	0,17
6	9,84	4,90	38,93	41,74	1.10	15,87	81,77	0,19
7	10,48	4,80	37,05	43,45	1.04	16,56	81,54	0,20
8	10,81	3,82	40,49	44,88	tragovi	14,63	85,37	0,17

Rezultati predstavljaju srednju vrednost dva određivanja

* dominantne masne kiseline u sastavu ulja

** odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina

Tabela 26. Sastav masnih kiselina uzoraka devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Masna kiselina* (% m/m)					Σ zasićenih	Σ nezasićenih	Odnos** Z/NZ
	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3			
1	10,68	4,78	40,75	41,07	1,79	15,46	83,61	0,18
2	11,35	4,28	35,57	48,78	tragovi	15,63	84,35	0,19
3	10,82	3,88	39,47	45,82	tragovi	14,70	85,29	0,17
4	9,14	3,34	32,62	54,88	tragovi	12,48	87,50	0,14
5	8,88	3,35	33,78	53,97	tragovi	12,23	87,75	0,14
6	10,91	3,71	35,07	50,30	tragovi	14,62	85,37	0,17
7	10,75	4,66	34,03	50,55	tragovi	15,41	84,58	0,18
8	11,07	4,06	37,69	47,17	tragovi	15,13	84,86	0,18
9	10,49	4,43	38,59	46,49	tragovi	14,92	85,08	0,18
10	10,27	3,70	34,31	51,71	tragovi	13,97	86,09	0,16

Rezultati predstavljaju srednju vrednost dva određivanja

* dominantne masne kiseline u sastavu ulja

** odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina

Sumirajući dobijene rezultate ispitivanja sastava masnih kiselina za hladno presovana i devičanska ulja semena tikve mogu se izvesti sledeće prosečne vrednosti i opseg dominantnih masnih kiselina koje su prikazane u tabeli 27.

Tabela 27. Prosečne vrednosti i opseg dominantnih masnih kiselina hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Masna kiselina (% m/m)	Hladno presovano ulje		Devičansko ulje	
	Sr. vrednost ± st. dev.	Opseg	Sr. vrednost ± st. dev.	Opseg
C 16:0	10,68 ± 0,50	9,84 – 11,45	10,44 ± 0,81	8,88 – 11,35
C 18:0	4,71 ± 0,44	5,30 – 3,82	4,02 ± 0,51	4,78 – 3,34
C 18:1	38,62 ± 2,40	34,22 – 41,67	36,19 ± 2,75	32,62 – 40,75
C 18:2	44,29 ± 2,37	41,74 – 48,52	49,07 ± 4,13	41,07 – 54,88
C 18:3	-	tragovi – 1,47	-	tragovi – 1,79
Σ zasićenih	15,62 ± 1,39	14,82 – 16,60	14,45 ± 1,21	12,23 – 15,63
Σ nezasićenih	83,39 ± 1,46	81,54 – 85,37	85,45 ± 1,32	83,61 – 87,75
Odnos Z/NZ	0,185 ± 0,01	0,17 – 0,20	0,17 ± 0,02	0,14 – 0,19

Sadržaj ukupnih fosfolipida hladno presovanih i devičanskih ulja

Podaci o sadržaju ukupnih fosfolipida, kao veoma značajnih biološki aktivnih komponenata tikvinog ulja, prikazani su u tabeli 28.

Tabela 28. Sadržaj ukupnih fosfolipida hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Ukupni fosfolipidi (mg/kg)	
	Hladno presovano ulje	Devičansko ulje
1	46,08 ± 7,52 ^{abc}	2 833,58 ± 111,88 ^a
2	32,94 ± 1,29 ^c	4 098,88 ± 177,96 ^b
3	45,76 ± 1,56 ^{bc}	910,00 ± 17,08 ^c
4	7969 ± 6,28 ^d	1 651,12 ± 9,39 ^d
5	221,5 ± 23,57 ^e	2 655,34 ± 58,10 ^a
6	79,42 ± 10,21 ^{ad}	5 997,14 ± 311,20 ^e
7	270,12 ± 15,71 ^f	4 655,34 ± 88,84 ^f
8	73,39 ± 5,33 ^{abd}	2 919,83 ± 10,13 ^a
9	-	3 439,76 ± 40,92 ^g
10	-	2 604,95 ± 43,65 ^a

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)
Oznake u koloni ^{a, b, c, d, e, f, g} ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

Rezultati određivanja sadržaja fosfolipida jasno ukazuju da postoje izrazito velike i statističke značajne razlike između pojedinačnih uzoraka u grupi, kako hladno presovanih tako i devičanskih ulja. Kod hladno presovanih ulja srednja vrednost ukupnih fosfolipida iznosi $106,11 \pm 88,88$ mg/kg, međutim opseg variranja je izuzetno širok, kreće se od 32,94 mg/kg, kod uzorka oznake 2, do 270,12 mg/kg kod uzorka 7. Devičanska ulja imaju znatno veći sadržaj fosfolipida. Njihova prosečna vrednost iznosi $3176,59 \pm 1464,72$ mg/kg, a pojedinačni rezultati se nalaze u opsegu od 910 mg/kg, kod uzorka 3, do 5 997,14 mg/kg kod uzorka oznake 6. Daleko veći sadržaj fosfolipida u devičanskom ulju, u odnosu na hladno presovano, može biti rezultat hidrotermičke obrade mlevenog semena pre presovanja. Naime, deo fosfolipida u semenu uljarica se nalazi vezan u kompleksu sa proteinima ili ugljenim hidratima (Erickson, 2008). U procesu pečenja testa pod uticajem vlage i toplote dolazi do

njihovog oslobađanja i prelaska u ulje pri presovanju. Ova činjenica upućuje na zaključak da način izdvajanja ulja iz semena tikve veoma utiče na sadržaj fosfolipida. Dakle, osim senzorskih svojstava, sadržaj ukupnih fosfolipida u ulju semena tikve bi, takođe mogao poslužiti kao indikator za utvrđivanje načina dobijanja ulja, odnosno, indikator koji ukazuje na primenu termičke obrade materijala pre presovanja.

Prema rezultatima Fruhwirt i Hermetter (2008) nije utvrđena korelacija između sadržaja fosfora u semenu i koncentracije fosfolipida (određene kao fosfatidna kiselina) u odgovarajućem ulju. Ukupna koncentracija fosfolipida u ulju štajerske uljane tikve je pokazala značajne varijacije (0,5-1,04 %). Autori su takođe zaključili da je koncentracija fosfora u devičanskom ulju štajerske uljane tikve viša od očekivane iz analize semena, što su objašnjavali činjenicom da se u toku procesa proizvodnje ulja dodaje kuhinjska so, kako bi se povećao prinos.

Za sadržaj fosfatida u ulju semena tikve *Cucurbita foetidissima* Vasconcellos i sar. (1980) su publikovali vrednost od $0,8 \pm 0,3$ %, pri čemu su se pojedinačni rezultati kretali u opsegu od 0,3 do 1,2 %.

Schuster i sar. (1983) su detaljno analizirali sastav semena uljane tikve različitih sorti na internacionalnom nivou. Prema njihovim rezultatima prosečan sadržaj fosfolipida je bio oko 0,82%, pri čemu je značajno zavisio od sorte, lokacije uzgoja, kao i interakcije lokacija/godina.

Sirova ulja sadrže fosfolipide kao što su: fosfatidiletanolamin, fosfatidilholin, fosfatidilinozitol i fosfatidilserin. Sirovo sojino ulje sadrži fosfatidilholin (501 mg/kg) i fosfatidiletanolamin (214 mg/kg), ulje nepečenog semena susama 690 mg/kg fosfolipida, a ekstra devičansko maslinovo ulje 34-156 mg/kg fosfolipida. Osim u pomenutim, značajne količine fosfolipida mogu se naći i u ulju kukuruznih klica, kikirikija, kao i ulju pirinčanih mekinja (Choe, 2008). Procesom rafinacije, u fazi predrafinacije, najveći deo fosfolipida se uklanja do nivoa ispod 10 mg/kg (računajući na fosfor) (De Greyt and Kellens, 2000), što znači da jestiva rafinisana ulja praktično ne sadrže fosfolipide. Budući da fosfolipidi imaju veliki fiziološki značaj (Erickson, 2008; Postle, 2009) ulja koja ih sadrže mogu se okarakterisati kao ulja visoke biološke i nutritivne vrednosti. U tom pogledu, za devičanska ulja semena tikve se zaista može reći da su to ulja visoke biološko-nutritivne vrednosti.

Sadržaj ukupnih tokoferola hladno presovanih i devičanskih ulja

Podaci o sadržaju ukupnih tokoferola uzoraka ulja semena tikve prikazani su u tabeli 29.

Tabela 29. Sadržaj ukupnih tokoferola hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Ukupni tokoferoli (mg/kg)	
	Hladno presovano ulje	Devičansko ulje
1	613,56 ± 6,38 ^a	702,18 ± 4,98 ^a
2	475,01 ± 15,57 ^b	690,10 ± 13,02 ^a
3	529,76 ± 3,12 ^c	501,75 ± 25,78 ^b
4	488,58 ± 5,83 ^d	544,50 ± 22,21 ^c
5	482,45 ± 12,83 ^a	597,50 ± 7,13 ^d
6	497,15 ± 14,17 ^e	1098,99 ± 10,30 ^e
7	545,22 ± 5,54 ^f	749,64 ± 12,54 ^f
8	574,71 ± 19,09 ^a	907,45 ± 13,72 ^g
9	-	673,77 ± 12,59 ^a
10	-	793,86 ± 9,61 ^h

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)
Oznake u koloni *a, b, c, d, e, f* i *g* ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

Tokoferoli su posebno značajne komponente svih jestivih ulja, pa tako i ulja semena tikve. Njihova svojstva u smislu zaštite nezasićenih masnih kiselina od oksidacije su podjednako značajna, kako „*in vivo*“ u biološkim sistemima (Brigelius-Flohé and Traber, 1999), tako i „*in vitro*“ pri čuvanju ili korišćenju ulja (Shahidi and Zhong, 2005). Kao što se iz tabele 29 vidi, sadržaj ukupnih tokoferola u uzorcima hladno presovanih ulja se kreće od 475,01 ± 15,57 do 613,56 ± 6,38 mg/kg, pri čemu srednja vrednost iznosi 525,81±59,50 mg/kg. Kod devičanskih ulja opseg pojedinačnih vrednosti se kreće od 501,75 ± 25,78 do 1098,99 ± 10,30 mg/kg, a prosečan sadržaj ukupnih tokoferola iznosi 725,97±176,87 mg/kg. Treba istaći da se po sadržaju ukupnih tokoferola pojedinačni uzorci, bilo hladno presovanih bilo devičanskih ulja, statistički značajno razlikuju. Ovo je, najverovatnije, povezano sa sortnim osobinama i područjem uzgoja semena. Osim toga, ispitani uzorci ulja su uzeti slučajnim izborom sa tržišta sa različitim datumima proizvodnje, što znači da su izvesno vreme bili skladišteni. Poznato je da uslovi i dužina skladištenja u velikoj meri utiču na

smanjenje kvaliteta jestivih ulja, a između ostalog i na promenu sadržaja tokoferola (Gómez-Alonzo, 2007; Romanić i sar., 2009b).

Na bazi dobijenih rezultata (tabela 29) bitno je, takođe, naglasiti da po sadržaju ukupnih tokoferola nema statistički značajnih razlika između hladno presovanih i devičanskih ulja.

Dobijeni rezultati sadržaja ukupnih tokoferola ispitanih uzoraka je u skladu sa literaturnim podacima (Fruhwirt i sar., 2003; Parry i sar., 2006; Neđeral Nakić i sar., 2006; Tuberoso i sar., 2007; Nyam i sar., 2009).

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja hladno presovanih i devičanskih ulja

Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja uzoraka ulja semena tikve prikazani su u tabeli 30.

Tabela 30. Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Ukupna fenolna jedinjenja (mg/kg)	
	Hladno presovano ulje	Devičansko ulje
1	4,21 ± 0,13 ^{ab}	14,46 ± 0,78 ^a
2	4,71 ± 0,31 ^{ab}	14,07 ± 1,07 ^a
3	4,73 ± 0,74 ^{ab}	11,69 ± 0,61 ^{ab}
4	3,27 ± 0,25 ^c	9,69 ± 1,28 ^{bc}
5	3,86 ± 0,09 ^b	7,90 ± 0,45 ^c
6	4,29 ± 0,30 ^{ab}	23,51 ± 1,8 ^d
7	5,19 ± 0,44 ^a	25,59 ± 1,1 ^d
8	7,93 ± 0,18 ^d	23,61 ± 1,55 ^d
9	-	18,54 ± 0,24 ^e
10	-	13,37 ± 0,89 ^a

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)
Oznake u koloni ^{a, b, c, d, e} ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u uzorcima hladno presovanih ulja se kreće u opsegu od 3,27 ± 0,25 mg/kg, u uzorku oznake 4, do 7,93 ± 0,18 mg/kg u uzorku oznake 8. Međutim, statistički značajno znatno veći sadržaj fenola nađen je kod devičanskih ulja i to, od 7,90 ± 0,45 mg/kg, u uzorku oznake 5, do 25,59 ± 1,1 mg/kg u uzorku oznake 7. Srednja

vrednost sadržaja ukupnih fenola u hladno presovanom ulju iznosi $4,77 \pm 1,4$, a u devičanskom $16,24 \pm 6,23$ mg/kg.

Literaturni podaci o sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja se odnose, uglavnom, na ulje dobijeno od pečenog semena i kreću se od 9,6 (Parry i sar., 2006) i 15,9 (Haiyan i sar., 2007) do 24,6 mg/kg (Siger i sar., 2008). Ukupne fenole u nešto većim količinama u rasponu od 24,71 do 50,93 mg/kg, kao ekvivalenti galne kiseline, našli su Anđelković i sar. (2010). Od fenola identifikovani su tirozol, vanilinska kiselina, vanilin, luteolin i sinapinska kiselina. U tikvinom ulju dobijenom ekstrakcijom pomoću petroletra Nyam i sar. (2009) navode podatak od 18,7 mg/kg, pri čemu je najzastupljenija bila vanilinska kiselina ($6 \pm 0,04$).

Rezultati grupe autora Anđelković i sar. (2010) su ukazali na postojanje određene korelacije između parametara boje i fenolnih sastojaka tikvinog ulja. Umerene korelacije su ustanovljene sa svim parametrima, međutim, u odnosu na svetloću, vrednosti b^* i zasićenost boje korelacije su bile negativne (-0,49; -0,48 i -0,43), dok su za vrednosti a^* i nijansu boje korelacije bile pozitivne (0,58 i 0,52). Po njihovim rezultatima svetlije tikvino ulje sa zelenijom bojom može imati manje ukupnih fenolnih jedinjenja nego tamnija manje zelena ulja.

Budući da fenolna jedinjenja mogu ispoljavati snažne antioksidativne aktivnosti, upravo se proizvodi, u čijem se sastavu isti nalaze, često ispituju u tom pogledu pri sagledavanju nutritivne vrednosti.

Široko je prihvaćena činjenica da antioksidansi mogu zaštititi važne ćelijske komponente, kao što su DNK i lipidi membrane, od oksidativnog oštećenja te smanjiti patologiju kancera, kardiovaskularnih bolesti, kao i druge bolesti povezane sa starenjem organizma. Jestiva ulja koja su bogata prirodnim antioksidansima mogu imati određenu ulogu u suzbijanju rizika ovih hroničnih oboljenja. U tom pogledu antiradikalni kapacitet, tj. antioksidativna aktivnost ulja prema slobodnim radikalima je posebno značajna, budući da smanjuju oksidaciju LDL-a (Parry i sar., 2006).

Rezultati određivanja antioksidativne aktivnosti prema stabilnim DPPH radikalima (na bazi spektrofotometrijske metode), izraženi kao vrednost IC_{50} , kao i antiradikalni kapacitet tikvinog ulja prikazani su u tabeli 31.

Tabela 31. Vrednosti IC₅₀ (mg ulja/mg DPPH radikala) i antiradikalni kapacitet hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Hladno presovano ulje [£]		Devičansko ulje [£]	
	IC ₅₀ (mg/mg)	ARC* x10 ⁻²	IC ₅₀ (mg/mg)	ARC x10 ⁻²
1	35,7 ± 0,5 ^a	2,80 ^a	42,3 ± 1,2 ^a	2,36 ^a
2	36,8 ± 0,7 ^{ab}	2,71 ^{ab}	45,6 ± 0,9 ^b	2,19 ^b
3	30,7 ± 0,7 ^c	3,25 ^c	41,9 ± 0,7 ^a	2,39 ^a
4	33,1 ± 0,1 ^d	3,02 ^d	36,1 ± 0,7 ^d	2,77 ^d
5	38,8 ± 0,7 ^b	2,57 ^b	36,3 ± 1,4 ^d	2,75 ^d
6	38,3 ± 0,4 ^b	2,61 ^b	30,2 ± 0,3 ^e	3,31 ^e
7	30,9 ± 0,2 ^c	3,24 ^c	30,5 ± 0,3 ^e	3,28 ^e
8	45,9 ± 0,3 ^a	2,18 ^a	34,0 ± 0,4 ^{df}	2,94 ^{df}
9	-	-	32,5 ± 0,5 ^{ef}	3,08 ^{ef}
10	-	-	30,8 ± 0,1 ^e	3,25 ^e

*antiradikalni kapacitet ulja

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)

Oznake u koloni ^{a,b,c,d,e,f} ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

Oznaka £ ukazuje na statističku značajnost razlike između vrste ulja ($p<0.05$)

Kao što se iz tabele 31 vidi, vrednosti IC₅₀ ispitanih uzoraka ulja semena tikve, kako hladno presovanih, tako i devičanskih, se kreću u relativnom uskom intervalu. Interval pojedinačnih vrednosti je, takođe vrlo sličan, od 30,7 ± 0,7 do 45,9 ± 0,3 mg hladno presovanog ulja po mg DPPH radikala, odnosno, od 30,2 ± 0,3 do 45,6 ± 0,9 mg devičanskog ulja po mg DPPH radikala.. Međutim, matematička obrada rezultata ukazuje na to da između pojedinačnih uzoraka postoje statistički značajne razlike, pri čemu se hladno presovana ulja mogu klasifikovati u četiri grupe (^{a-d}), a devičanska ulja u 6 grupa (^{a-f}).

Prema Sigeru i sar. (2008) DPPH· aktivnost (u vremenu od 15 min) metanolnog ekstrakta tikvinog ulja iznosila je 65 ± 3,1%. Vrednost IC₅₀ ekstrakta postignuta je sa količinom od 8,8 µg, pri čemu je ARC iznosio 11,36 x 10⁻². Po rezultatima Parry i sar. (2006) DPPH· aktivnost devičanskog tikvinog ulja u količini od 25 mg nakon 10 min. iznosila je 64,3%. Espin i sar. (2000) su utvrdili da metanolni ekstrakt maslinovog, lanenog, repičinog,

susamovog, orahovog i saflorovog ulja pokazao značajnu antiradikalnu aktivnost usled prisustva fenolnih sastojaka.

U tabeli 32 su prikazane prosečne vrednosti i opseg sadržaja biološki aktivnih komponenata i antiradikalne aktivnosti hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve.

Tabela 32. Prosečne vrednosti i opseg biološki aktivnih komponenata i antiradikalne aktivnosti hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Pokazatelj	Hladno presovano ulje		Devičansko ulje	
	Sr. vrednost ± st. dev.	Opseg	S. vrednost ± st. dev.	Opseg
Ukupni fosfolipidi (mg/kg)	106,11±88,88 [£]	32,94 – 221,5	3176,59±146472 [§]	910 – 5997
Ukupni tokoferoli (mg/kg)	525,81±59,50 [£]	475 – 614	725,97±176,87 [£]	502 – 1099
Ukupni fenoli (mg/kg)	4,77 ± 1,4 [£]	3,27 – 7,93	16,24±6,23 [§]	7,90 – 25,59
Vrednost IC ₅₀ (mg/mg)	36,28 ± 4,98 [£]	30,7 – 45,9	36,02±5,52 [£]	30,2 – 4,6

Oznake £ i § ukazuju na statistički značajne razlike između vrste ulja po pojedinim pokazateljima ($p < 0.05$)

Sumirajući dobijene rezultate može se zaključiti da se, po pitanju biološko-nutritivne vrednosti, uzorci hladno presovanih i devičanskih ulja nabavljenih sa tržišta dosta razlikuju. Najveće razlike su u sadržaju ukupnih fosfolipida, pri čemu ih devičanska ulja sadrže daleko više (u proseku čak 30 puta) u odnosu na hladno presovana. Ceneći ovako značajnu razliku po sadržaju fosfolipida, upravo ovaj pokazatelj bi se moglo predložiti kao kvalitativni indikator dokazivanja načina proizvodnje tikvinog ulja.

Određene razlike su utvrđene i po sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja u korist devičanskih ulja, iako su u ovom slučaju razlike prosečnih vrednosti znatno manje (oko 4 puta). Prema prosečnom sadržaju ukupnih tokoferola i antiradikalne aktivnosti nisu utvrđene statistički značajne razlike između ove dve vrste ulja.

Oksidativni status i oksidativna stabilnost hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oksidativni status ulja

Proces autooksidacije biljnih ulja je neizbežan i nastupiće polaganije ili brže zavisno od sastava ulja, uslova čuvanja i prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju (Martin-Polvillo, 2004). Produkti nastali procesom autooksidacije (aldehidi, ketoni) u malim količinama daju uljima neprijatan miris i ukus, te narušavaju njihova senzorska svojstva (Gray, 1978). Iz tih razloga određivanje oksidativnog statusa ulja je od primarnog značaja.

U tabeli 33 su navedeni rezultati peroksidnog i anisidinskog broja uzoraka hladno presovanih i devičanskih ulja, a putem histograma, slika 32 i 33, je prikazan oksidativni status, tj. OV vrednost istih uzoraka.

Tabela 33. Peroksidni i anisidinski broj hladno presovanih i devičanskih ulja

Oznaka uzorka	Pbr (mmol/kg)		Abr (100 A ^{1%} _{350nm})	
	Hladno presovano [£]	Devičansko [£]	Hladno presovano [£]	Devičansko [§]
1	0,99±0,01 ^a	1,73±0,10 ^a	1,71±0,02 ^a	3,31±0,05 ^a
2	2,75±0,03 ^b	1,81±0,07 ^a	1,17±0,05 ^b	3,43±0,12 ^a
3	1,60±0,03 ^c	7,80±0,14 ^b	0,30±0,01 ^c	4,37±0,14 ^b
4	2,11±0,04 ^d	3,41±0,16 ^c	1,05±0,05 ^d	5,97±0,15 ^c
5	3,15±0,18 ^e	3,37±0,05 ^c	1,72±0,03 ^a	4,53±0,20 ^b
6	3,13±0,11 ^e	1,00±0,16 ^d	1,03±0,06 ^d	3,40±0,08 ^a
7	1,75±0,05 ^f	2,05±0,10 ^e	0,26±0,04 ^c	0,99±0,09 ^{ef}
8	1,84±0,04 ^f	1,56±0,12 ^f	0,10±0,02 ^e	1,15±0,06 ^e
9	-	1,16±0,06 ^d	-	0,79±0,09 ^f
10	-	1,81±0,07 ^a	-	3,91±0,13 ^d

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)

Oznake u koloni ^{a, b, c, d, e, f} ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

Oznake £ i § ukazuju na statistički značajne razlike između vrste ulja ($p<0.05$)

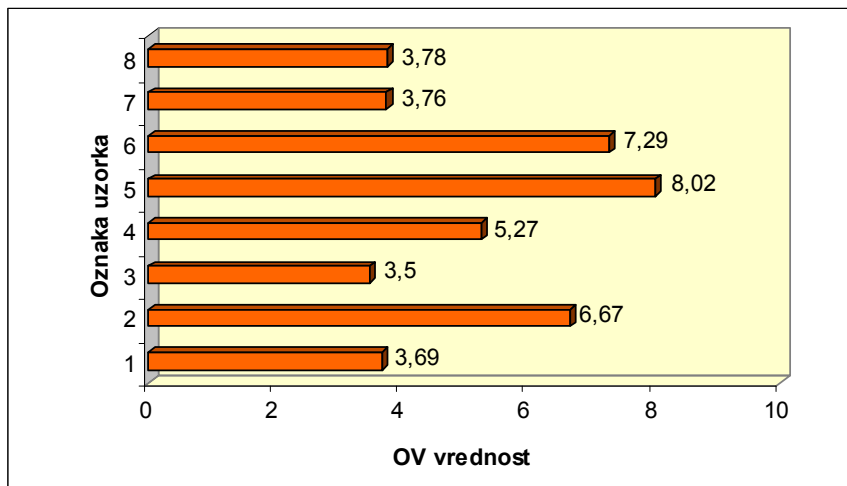
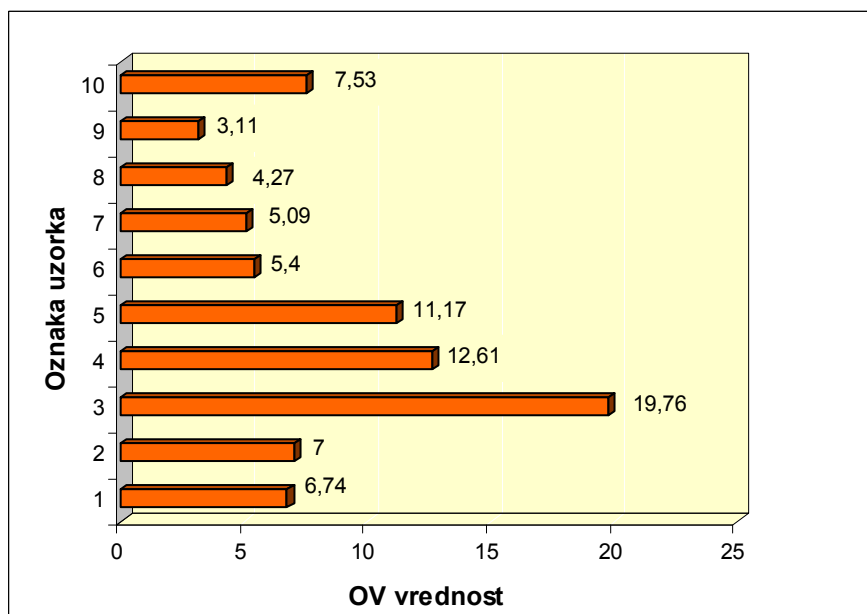
Peroksidni broj jestivih ulja je pokazatelj čija je maksimalna vrednost ograničena Pravilnikom o kvalitetu (2006), te je bilo i za očekivati da će njegova vrednost kod svih uzoraka biti ispod 7,5 mmol/kg. Kao što se iz tabele 33 vidi, od svih ispitanih ulja svega je jedan uzorak devičanskog ulja imao Pbr iznad ove vrednosti, tj. 7,80 mmol/kg. Kod hladno presovanih ulja Pbr se kreće na nivou od oko 1 do 3 mmol/kg, pri čemu su kod polovine uzoraka vrednosti ispod 2 mmol/kg. Kod devičanskih ulja čak 70% uzoraka ima vrednost Pbr manje od 2 mmol/kg.

Iako matematička obrada rezultata ukazuje na to da između pojedinačnih uzoraka postoje statistički značajne razlike, pri čemu se, kako hladno presovana, tako i devičanska ulja mogu klasifikovati u šest grupa (*a-f*), u odnosu na vrstu ulja ne postoje statistički značajne razlike. Literaturni podaci o peroksidnom broju tikvinih ulja su veoma oskudni. Nyam i sar. (2009) su objavili podatak od 1,5 meq/kg za ulje koje je iz sirovog (nepečenog) semena tikve izdvojeno ekstrakcijom pomoću petroletra. Prema Yoshida i sar. (2006) peroksidni broj ekstrahovanog ulja iz nepečenog semena tikve je bio 2,5 meq/kg, dok je u ulju iz pečenog semena iznosio od 17 do 26 meq/kg. Oomah i sar. (1998) su za hladno presovano ulje semena grožđa objavili podatak od 1,9 meq/kg.

Analizirajući vrednosti anisidinskog broja (tabela 33) u svim uzorcima se, takođe može konstatovati prisustvo i sekundarnih neisparljivih produkata oksidacije. Međutim, njihov sadržaj je daleko manji u hladno presovanim uljima (od $0,10 \pm 0,02$ do $1,72 \pm 0,03$), u odnosu na devičanska (od $0,79 \pm 0,09$ do $5,97 \pm 0,15$). Ovakvi rezultati su u skladu sa literaturnim podacima. Prema podacima Yoshida i sar. (2006) Abr ekstrahovanog ulja iz nepečenog semena tikve se kretao od 2 do 2,5, dok je u ulju iz pečenog semena iznosio od oko 5 do 7. Panfilis i sar. (1998) su za devičansko tikvino ulje, nabavljeno neposredno sa tržišta, objavili sledeće podatke: Pbr – 5.3 mmol/kg i Abr – 8.9.

Oomah i sar. (1998) za hladno presovano ulje semena grožđa navode vrednost anisidinskog broja od 3,2. Anisidinski broj kod kvalitetnog hladno presovanog ulja suncokreta, kao i devičanskog maslinovog ulja obično ima vrednost od 0 do oko 2-3 (Dimić i sar., 2004).

Različite vrednosti primarnih i sekundarnih proizvoda oksidacije ulja se jasno reflektuju i na oksidativnu vrednost, slika 32. OV vrednost hladno presovanih ulja se kreće u rasponu od oko 3 do 8, a devičanskih od oko 3, pa do čak 20, što znači da devičanska ulja mogu imati znatno veći sadržaj produkata reakcija oksidacije. Za OV vrednost devičanskog ulja tikve Panfilis i sar. (1998) navode podatak od 19,5.

a) hladno presovana ulja**b) devičanska ulja****Slika 32.** Oksidativna vrednost hladno presovanih i devičanskih ulja

Oksidativna stabilnost ulja

Oksidativna stabilnost ili održivost biljnih ulja predstavlja vreme za koje se ona mogu sačuvati od intenzivnog procesa autooksidacije. Kvarenje biljnih ulja uzrokovano oksidativnim procesom je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije nezasićenog ugljovodoničnog lanca masnih kiselina. Poznavanje stabilnosti ili održivosti biljnih ulja je važno kako bi se moglo unapred odrediti vreme bez bitnih promena kvaliteta. Rezultati određivanja indukcionog perioda na bazi Rancimat testa, kao i rezultati Schaalovog testa prikazani su u tabeli 34.

Tabela 34. Rezultati određivanja indukcionog perioda i Schaalovog testa hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Indukcioni period (h)		Schaal test Pbr (mmol/kg) nakon 7 dana	
	Hladno presovano	Devičansko	Hladno presovano	Devičansko
1	17,2±0,07 ^a	22,90±0,14 ^{ab}	9,21±0,77 ^a	10,17±0,52 ^a
2	14,4±0,14 ^b	21,45±0,92 ^{bc}	20,65±0,73 ^b	12,39±0,58 ^b
3	15,5±0,00 ^c	17,75±0,21 ^d	10,72±0,82 ^c	26,69±1,27 ^c
4	15,2±0,28 ^c	20,35±0,78 ^c	20,08±1,04 ^b	24,10±0,65 ^d
5	14,4±0,28 ^b	23,20±0,57 ^a	13,83±0,62 ^d	17,29±0,89 ^e
6	15,4±0,07 ^c	31,25±0,49 ^e	13,48±0,75 ^d	4,34±0,30 ^f
7	16,1±0,07 ^d	17,20±0,28 ^d	18,73±0,40 ^e	6,38±0,56 ^g
8	16,0±0,28 ^d	26,05±0,21 ^e	11,98±0,33 ^f	3,83±0,72 ^f
9	-	20,60±0,28 ^c	-	6,93±0,64 ^{hg}
10	-	17,75±0,21 ^d	-	8,26±0,72 ^h

Rezultati predstavljaju srednju vrednost i standardnu devijaciju ($n=3$)

Oznake u koloni ^{a, b, c, d, e, f, g, h} ukazuju na statistički značajne razlike ($p<0.05$) između pojedinačnih uzoraka

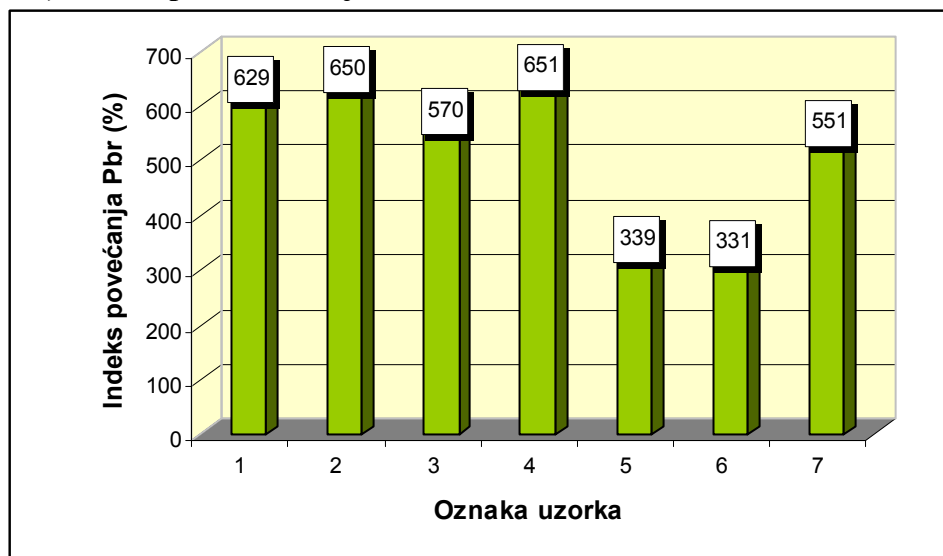
Rezultati ispitivanja indukcionog perioda ukazuju na veoma dobru oksidativnu stabilnost tikvinih ulja pri temperaturi od 100 °C. Vrednosti indukcionog perioda hladno presovanih ulja pokazuju manja variranja. Uzorak oznake 1 je imao najveću vrednost IP od $17,2 \pm 0,07$ h, a kod ostalih uzoraka indukциони period se nalazio u intervalu od $14,4 \pm 0,14$ do $16,1 \pm 0,07$ h. Među devičanskim uljima najduži indukциони period imao je uzorak oznake 6 sa rezultatom od $31,25 \pm 0,49$ h, dok je opseg variranja IP ostalih uzoraka je bio od $17,20 \pm$

0,28 do $26,05 \pm 0,21$ h. Statistička analiza podataka u ovom slučaju ukazuje na značajne razlike oksidativne stabilnosti u odnosu na vrstu ulja, odnosno, na način njegovog dobijanja. Devičanska ulja u proseku imaju znatno duži indukcionu period, $21,85 \pm 4,32$ h, u odnosu na hladno ceđena, $15,53 \pm 0,93$ h. Razloge za to, svakako, treba tražiti u sadržaju i sastavu bioaktivnih sastojaka ulja, koji mogu znatno doprineti boljoj oksidativnoj stabilnosti. Kao što se iz tabele 32 vidi (tabela za prosečne vrednosti bioaktivnih sastojaka) devičanska ulja imaju znatno veći sadržaj ukupnih fosfolipida i fenolnih jedinjenja. Utvrđeno je da fosfolipidi mogu delovati kao antioksidansi u zavisnosti od koncentracije i prisustva metala u ulju (Choe, 2008). Njihov antioksidativni mehanizam još nije u potpunosti razjašnjen. Mogući mehanizmi su: regeneracija primarnih antioksidanasa, helacija metala i dekompozicija vodonikperoksida (Reische, i sar., 2008). Fosfolipidi, takođe pokazuju i dobro sinergističko delovanje sa tokoferolima i flavonoidima (Shukla i sar., 1997).

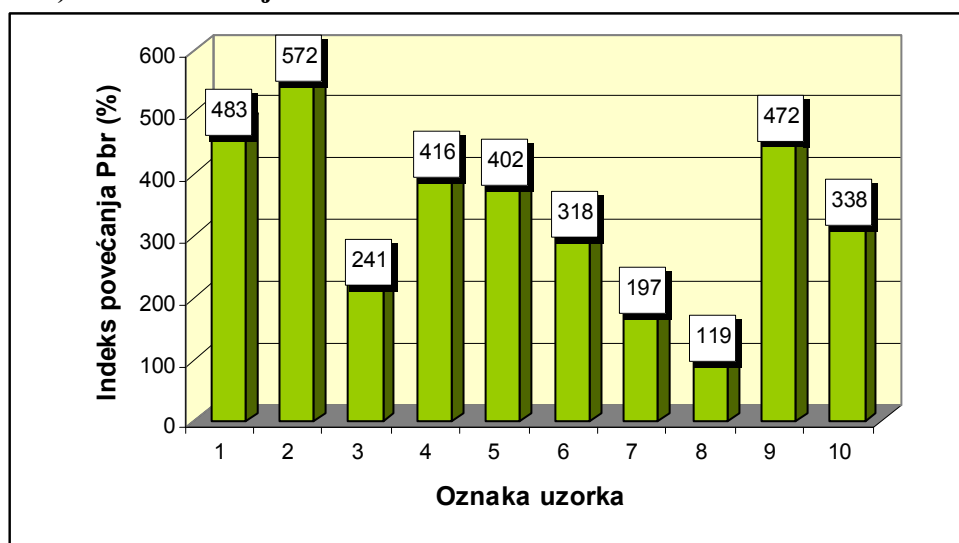
Literaturni podaci indukcionog perioda ulja semena tikve su različiti, pre svega, zbog visine temperature pri kojoj se određuju. IP prema Panfilis i sar. (1998) iznosio je 9,75 h (pri $110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pri istim uslovima određivanja IP hladno presovanih ulja suncokreta se kretao od 1,2 do 6,00 h, ulja semena lana 0,15 h, a susamovog ulja 9,05 h. IP pesovanog repičinog ulja pri temperaturi od $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ je iznosio $8,1 \pm 0,7$ h (Choe i Min, 2006).

Povećanje vrednosti Pbr tokom Schaalovog testa pri temperaturi od $63 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ je sasvim prirodno, budući da se na površini ulja u kontaktu sa kiseonikom odigravaju oksidativni procesi. Intenzitet ovih procesa nadalje zavisi od difuzije kiseonika u dublje slojeve ulja. Pbr hladno presovanih ulja nakon 7 dana temperiranja pri uslovima Schaal testa ima veoma različite vrednosti, od $9,21 \pm 0,77$ mmol/kg u uzorku oznake 1, do $20,65 \pm 0,73$ u uzorku oznake 4. Indeks povećanja Pbr u odnosu na početne vrednosti kod ovih ulja se kreće od 331 do 651 % (slika 33 - a). Još veći raspon zabeležen je kod devičanskih ulja, gde se vrednosti Pbr (nakon 7 dana temperiranja) kretale od $3,83 \pm 0,72$ mmol/kg kod uzorka oznake 8, do $26,69 \pm 1,27$ kod uzorka oznake 3. Indeks povećanja Pbr u odnosu na početne vrednosti kod devičanskih ulja se kretao od 119 do 572 % (slika 33 - b). Velike oscilacije intenziteta oksidativnih promena pri uslovima Schaalovog testa su, najverovatnije, u korelaciji sa sadržajem komponenata ulja koja pokazuju antioksidativne efekte, što je već razmatrano pri određivanju indukcionog perioda na bazi Rancimat testa.

a) hladno presovana ulja



b) devičanska ulja



Slika 33. Indeks povećanja peroksidnog broja ulja tokom Schaalovog testa

Prosečne vrednosti i opseg pokazatelja oksidativnog statusa i oksidativne stabilnosti uzoraka hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve prikazani su u tabeli 35. Na bazi ovih vrednosti može se konstatovati da između hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve postoje statistički značajne razlike po vrednosti anisidinskog broja, oksidativne vrednosti i indukcionog perioda. Vrednosti Pbr su se menjale nezavisno od „vrste“ ulja, odnosno, nisu utvrđene statistički značajne razlike između hladno presovanih i devičanskih ulja pri uslovima Schaalovog testa.

Tabela 35. Prosečne vrednosti i opseg pokazatelja oksidativnog statusa i oksidativne stabilnosti uzoraka hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve

Pokazatelj	Hladno presovano ulje		Devičansko ulje	
	Sr. vrednost ± st. dev.	Opseg	S. vrednost ± st. dev.	Opseg
Peroksidni broj (mmol/kg)	2,17±0,77 [£]	0,99 – 3,15	2,54±1,99 [£]	1,00 – 7,80
Anisidinski broj (100A ^{1%} _{350nm})	0,92±0,64 [£]	0,10 – 1,72	3,19±1,71 [§]	0,79 – 5,91
OV vrednost	5,25±1,84 [£]	3,69 – 8,02	8,25±4,99 [§]	3,11 – 19,76
Indukcioni period (h)	15,53±0,93 [£]	14,4 – 17,2	21,85±4,32 [§]	17,2 – 31,3
Schaalov test Pbr* (mmol/kg)	14,84±4,41 [£]	9,21-20,65	12,04±8,1 [£]	3,83-26,69
Indeks povećanja Pbr* (%)	536,38±130 [£]	331-651	355,8±103 [£]	119-572

*nakon 7 dana temperiranja ulja

Oznake £ i § ukazuju na statistički značajne razlike između vrste ulja po pojedinim pokazateljima ($p < 0.05$)

Na velike razlike u vrednostima određenih parametara, kao što su oksidativna stabilnost, Pbr, sadržaj hlorofila ili sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulju, ukazuju i rezultati ispitivanja Matthäusa i Brühla (2008). Prema njihovom mišljenju razlog za to su velika variranja kvaliteta sirovine korišćene za proizvodnju ulja. Variranja u kvalitetu ulja se ne mogu anulirati, budući da se kod ove kategorije ulja ne primenjuje nikakva naknadna rafinacija.

UTICAJ TERMIČKE OBRADNE SEMENA NA KVALITATIVNA SVOJSTVA I OKSIDATIVNU STABILNOST DEVIČANSKOG ULJA TIKVE

Uticaj termičke obrade semena na aromu devičanskog ulja tikve

Rezultati ispitivanja uticaja temperature i vremena termičke obradene semena tikve na dominantna senzorska svojstva (ukusa i mirisa) izražena preko arome devičanskog ulja prikazani su u tabeli 36.

Tabela 36. Rezultati ispitivanja senzorskih svojstava - arome devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Aroma ulja (bodovi)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	4,0
2	120	40	4,5
3	100	60	5,0
4	120	60	4,0
5	90	50	3,0
6	130	50	3,0
7	110	30	4,0
8	110	70	5,0
9	110	50	4,5
10	110	50	4,5
11	110	50	4,5
12	110	50	4,5
13	110	50	4,5

Dobijeni rezultati pokazuju da su se vrednosti arome kretale u granicama od 3 do 5 bodova. Najnižu bodovnu ocenu (3,0) imali su uzorci oznake 5 i 6, dok su uzorci sa oznakom 3 i 8 najbolje ocenjeni (5,0). Ostali uzorci ocenjeni su ocenama 4,0 i 4,5. Što se tiče uzoraka oznake 5 i 6, budući da su imali istu dužinu delovanja termičke obrade, može se zaključiti da je visina temperature ta koja je direktno uticala na kvalitet arome ulja. Kod uzorka oznake 5 temperatura obrade je iznosila 90 °C, što u kombinaciji sa kraćim vremenom delovanja nije bilo dovoljno da se razvije intenzivnija i specifična aroma ulja, dok je kod uzorka 6,

temperatura obrade bila previsoka (130 °C), što je dovelo do nepoželjnih promena, oksidacije i termičke razgradnje aromatskih materija, odnosno pogoršanja arome ulja. Aroma ovog ulja je okarakterisana na „pregorelo“. Iz dobijenih rezultata se vidi da se najprijetnija aroma razvija pri temperaturi termičke obrade od 100-110 °C i vremenu delovanja od 60-70 min. Dobri rezultati postižu se i pri 110 °C u trajanju od 50 min, kao i pri 120 °C i u vremenu od 40 min (ocena 4,5).

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju aromu devičanskog ulja:

$$\text{Aroma ulja (bod)} = - 61,3851 + 0,9989 \cdot T + 0,4290 \cdot V - 0,0037 \cdot T^2 - 0,0037 \cdot TV + 0,00004 \cdot V^2$$

gde je:

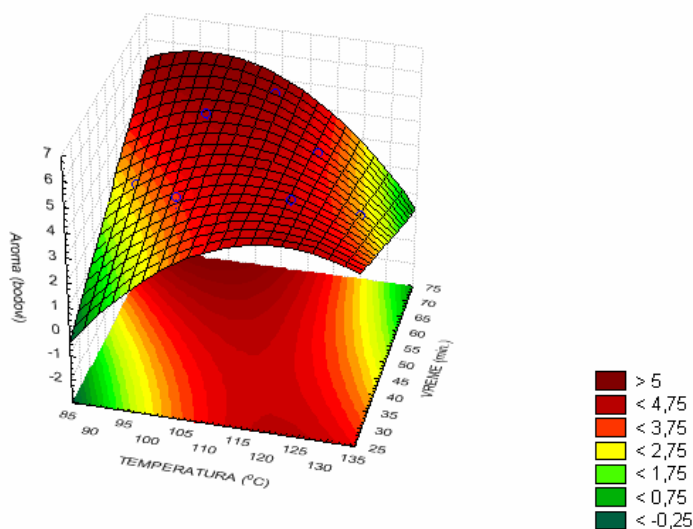
T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0003$; $SD = 0,19$; $R^2 = 0,9468$

Prema datom modelu, maksimalna vrednost arome ulja dobija se pri **T = 115,29 °C** i **V = 38,43 min**.

Promena arome devičanskog ulja semena tikve golice u zavisnosti od temperature i vremena pečenja mlevenog semena pre izdvajanja ulja prikazana je na slici 34.



Slika 34. Konturni dijagram promene arome devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Na osnovu dobijenih podataka i grafičkog prikaza se jasno vidi da termička obrada semena ima značajan uticaj na formiranje aromatskih svojstava ulja, kako u pozitivnom tako i negativnom smislu. Takođe se može uočiti da se najbolji efekat na aromu postiže kratkotrajnim delovanjem viših temperatura ili pečenjem semena pre presovanja pri nižim temperaturama ali duže vreme. Što se tiče delovanja viših temperatura u toku kraćeg vremena podaci su očekivani, s obzirom na to da delovanjem viših temperatura brže dolazi do formiranja željene arome ulja. Prema literaturnim podacima karakteristična aroma na „prženo“ izostaje kada su temperature pečenja niže od 100 °C. Rezultati do kojih su došli Siegmund i Murkovic (2004) ukazuju da se u toku Maillardovih reakcija formiraju različiti pirazini (2-metilpirazin, 2,5-dimetilpirazin, 2-etilpirazin, 2-etil-5-metilpirazin, 2-etil-3,6-dimetilpirazin) koji dominantno utiču na formiranje karakteristične arome devičanskog ulja semena tikve. Isti autori takođe navode da pri temperaturi od 100 °C, vreme potrebno da bi došlo do formiranja produkata Maillard-ovih reakcija iznosi najmanje 50 min, dok je stvaranje produkata Maillard-ovih reakcija pri temperaturama višim od 100 °C gotovo eksponencijalno.

Uticaj termičke obrade semena na kiselinski broj devičanskog ulja tikve

Kiselinski broj spada u osnovne pokazatelje kvaliteta ulja i direktno ukazuje na prisustvo slobodnih masnih kiselina. Dobijene vrednosti kiselinskog broja prikazane su u tabeli 37 i predstavljaju srednju vrednost tri određivanja \pm SD.

Svi dobijeni rezultati ispitivanja kiselinskog broja, kao jednog od najvažnijih pokazatelja kvaliteta, su u skladu sa zakonskim propisom definisanim Pravilnikom o kvalitetu (2006) za jestiva nerafinisana ulja, gde je maksimalna dozvoljena vrednost kiselinskog broja 4,0 mgKOH/g. Minimalna vrednost od $0,80 \pm 0,01$ mgKOH/g nađena je kod uzorka sa oznakom 5, dok maksimalna vrednost od $1,60 \pm 0,08$ mgKOH/g imao je uzorak 6. Prema dobijenim rezultatima sadržaj slobodnih masnih kiselina, izražen kao % oleinske kiseline, kreće se u intervalu od 0,40 – 0,80. Do sličnih podataka došli su i Vidrih i sar. (2010) koji su ispitivali 5 uzoraka nerafinisanih ulja semena tikve sa tržišta Slovenije. Oni su, na osnovu 15 pojedinačnih određivanja, utvrdili da se vrednosti za kiselost kreću od 0,35 do 0,74 % oleinske kiseline.

Tabela 37. Rezultati određivanja kiselinskog broja devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Kbr (mgKOH/g)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	0,85±0,02
2	120	40	1,09±0,06
3	100	60	1,05±0,03
4	120	60	1,14±0,06
5	90	50	0,80±0,01
6	130	50	1,60±0,08
7	110	30	0,85±0,02
8	110	70	1,43±0,12
9	110	50	1,08±0,11
10	110	50	1,08±0,10
11	110	50	1,09±0,11
12	110	50	1,08±0,09
13	110	50	1,07±0,09

Pored uticaja temperature i vremena pečenja, da bi se dobile ovako male vrednosti kiselinskog broja, veoma je važno da polazna sirovina (seme) bude visokog kvaliteta, između ostalog da ima i malu kiselost.

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju kiselinski broj devičanskog ulja:

$$\text{Kbr (mgKOH/g)} = 1,5144 - 0,0447 \cdot T + 0,0318 \cdot V + 0,0004^2 - 0,0004 \cdot TV + 0,0002 \cdot V^2$$

gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

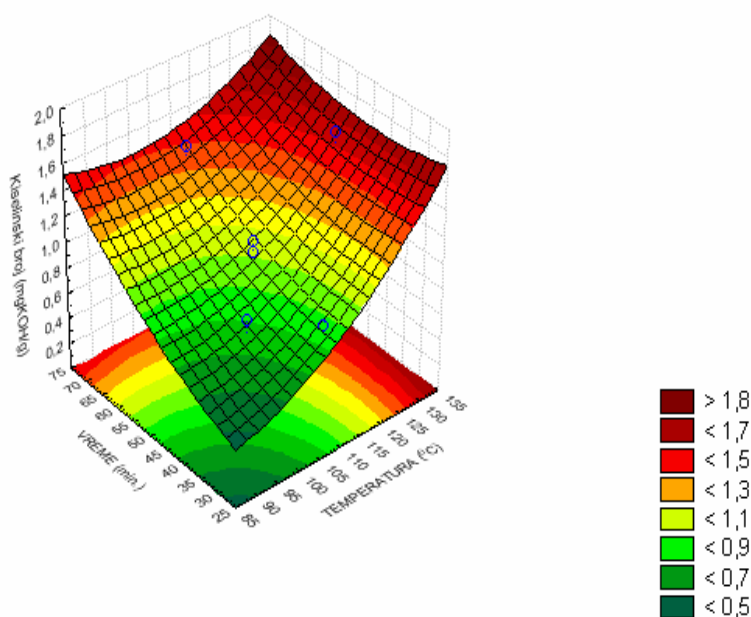
V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,02$; $SD = 0,11$; $R^2 = 0.8656$

Minimalna vrednost Kbr po modelu nije ostvarljiva ($V < 0$), kao što se vidi i na slici 35. Odnosno, matematički posmatrano, najmanja vrednost kiselinskog broja dobija se u nultoj tački temperature i vremena, što je i logično jer stajanjem dolazi do razlaganja triacilglicerola (hemijaska hidroliza, aktivnost lipaze) i povećanja kiselosti, a delovanjem temperature taj proces se samo ubrzava. Osim toga, nije moguće ni polaznu sirovinu tj. seme dobiti bez

određenog sadržaja slobodnih masnih kiselina, s obzirom na tehnologiju pripreme i dorade semena tikve.

Što se tiče uticaja temperature i vremena termičke obrade na kvalitet devičanskog ulja semena tikve golice, a u pogledu vrednosti kiselinskog broja, na slici 35 vidi se da je vrednost kiselinskog broja najmanja kada je najkraće vreme i najniža temperatura pečenja testa. Sa povećanjem kako temperature tako i vremena procesa pečenja mlevenog semena dolazi do povećanja sadržaja slobodnih masnih kiselina, odnosno dolazi do povećanja kiselosti ulja.



Slika 35. Konturni dijagram promene kiselinskog broja devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Uticaj termičke obrade semena na peroksidni broj devičanskog ulja tikve

Peroksidni broj, takođe, spada u osnovne pokazatelje kvaliteta ulja i direktno ukazuje na prisustvo primarnih produkata oksidacije, peroksida i hidroperoksida. S obzirom na to da su hidroperoksidi ujedno i prekursori stvaranja sekundarnih proizvoda oksidacije, veoma su važni indikatori kvaliteta i održivosti ulja. Dobijene vrednosti peroksidnog broja prikazane su u tabeli 38 i predstavljaju srednju vrednost tri određivanja \pm SD.

Tabela 38. Rezultati određivanja peroksidnog broja devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Pbr (mmol/kg)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	2,04±0,03
2	120	40	2,20±0,12
3	100	60	2,14±0,12
4	120	60	2,35±0,04
5	90	50	1,90±0,07
6	130	50	2,62±0,04
7	110	30	2,55±0,04
8	110	70	3,22±0,06
9	110	50	2,72±0,04
10	110	50	2,70±0,05
11	110	50	2,70±0,04
12	110	50	2,69±0,04
13	110	50	2,72±0,05

Prema navedenim vrednostima, peroksidni broj se kreće u intervalu od $1,90 \pm 0,07$ do $3,22 \pm 0,06$ mmol/kg. Najmanju vrednost ($1,90 \pm 0,07$ mmol/kg) ima uzorak oznake 5, što je i očekivano jer je mleveni materijal termički obrađivan pri najbalažim uslovima, tj. pri najnižoj temperaturi (90 °C) u trajanju od 50 min. Najveću vrednost peroksidnog broja ($3,22 \pm 0,06$ mmol/kg) ima uzorak ulja sa oznakom 8, gde je seme tretirano pri temperaturi od 110 °C, ali vreme pečenja je bilo najduže, iznosilo je 70 minuta. Vrednost peroksidnog broja kod ostalih uzoraka kreće se u granicama od $2,04 \pm 0,03$ do $2,72 \pm 0,05$ mmol/kg. Svi dobijeni rezultati ispitivanja peroksidnog broja, kao indikator kvaliteta, u skladu su sa zakonskim propisom definisanim Pravilnikom o kvalitetu (2006) za jestiva nerafinisana ulja, pri čemu maksimalno dozvoljena vrednost peroksidnog broja iznosi 7,5 mmol/kg.

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju peroksidni broj devičanskog ulja:

$$\text{Pbr (mmol/kg)} = -12,5767 + 0,2715 \cdot T - 0,0374 \cdot V - 0,0012 \cdot T^2 + 0,0001 \cdot VT + 0,0004 \cdot V^2$$

gde je:

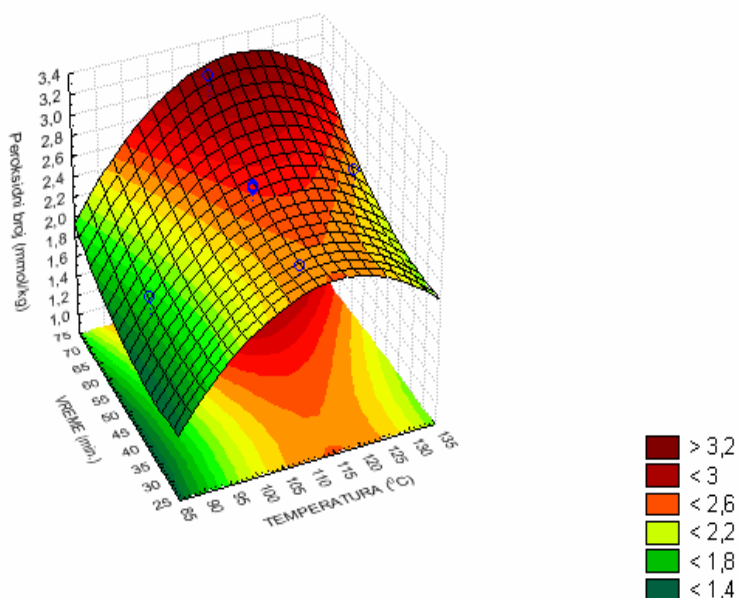
T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0001$, $SD = 0,30$; $R^2 = 0,5991$

Minimalna vrednost Pbr po modelu dobija se pri $T = 115,33$ °C i $V = 31,13$ min.

Promena Pbr devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja mlevenog semena golice pre izdvajanja ulja prikazana je na slici 36.



Slika 36. Konturni dijagram promene peroksidnog broja devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Što se tiče uticaja temperature i vremena termičke obrade na kvalitet devičanskog ulja semena tikve golice u pogledu peroksidnog broja, vidi se da je vrednost peroksidnog broja najmanja kada je temperatura najniža, a vreme delovanja tretmana najkraće. Pored toga, na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u tabeli 38 i na slici 36, se vidi da vrednost peroksidnog broja sa porastom temperature i vremena raste, a zatim ponovo opada, tako da pri visokim temperaturama i dužem vremenu obrade se ponovo dobijaju male vrednosti peroksidnog broja. To se dešava iz razloga što pri dužem delovanju visokih temperatura dolazi do razlaganja peroksida i hidroperoksida što se manifestuje smanjenjem peroksidnog broja. Međutim, treba reći da istovremeno nastaju sekundarni produkti oksidacije, što znači da tako dobijeno ulje gubi na kvalitetu, bez obzira što se peroksidni broj smanjuje. Razlaganjem peroksida dolazi do nagomilavanja sekundarnih proizvoda oksidacije, što može da pogorša senzorski kvalitet, a istovremeno da smanji i održivost ulja.

Vidrih i sar. (2010) su ispitivali 5 uzoraka nerafinisanih ulja semena tikve sa tržišta Slovenije i na osnovu 15 pojedinačnih određivanja dobili da se vrednosti peroksidnog broja kreću od 0,42 do 1,20 mmol/kg, a prosečna vrednost je iznosila $0,74 \pm 0,26$.

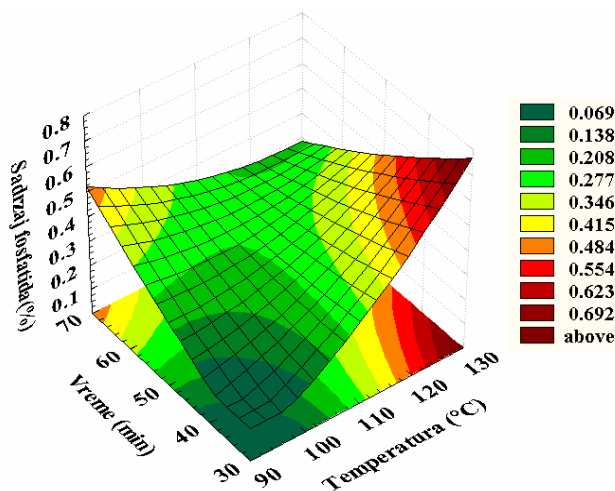
Ispitivanjima u okviru ove teze, kao što se iz tabela 33 i 35 vidi, peroksidni broj uzoraka devičanskih ulja semena tikve sa tržišta se kretao u intervalu od $1,00 \pm 0,16$ do $7,8 \pm 0,14$ mmol/kg, a srednja vrednost je iznosila $2,54 \pm 1,99$.

Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih fosfolipida devičanskog ulja tikve

U tabeli 39 su navedeni rezultati određivanja sadržaja ukupnih fosfolipida u uzorcima ulja pripremljenih iz pečenog semena tikve prema faktorskom planu eksperimenata. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja \pm SD, a promena sadržaja ukupnih fosfolipida ulja u zavisnosti od temperature i vremena pečenja mlevenog semena tikve golice pre izdvajanja ulja prikazana je na slici 37.

Tabela 39. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fosfolipida devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Ukupni fosfolipidi* (%)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	0,170±0,003
2	120	40	0,275±0,022
3	100	60	0,298±0,019
4	120	60	0,230±0,002
5	90	50	0,104±0,001
6	130	50	0,463±0,016
7	110	30	0,227±0,015
8	110	70	0,232±0,023
9	110	50	0,209±0,010
10	110	50	0,209±0,010
11	110	50	0,209±0,010
12	110	50	0,209±0,010
13	110	50	0,209±0,010



Slika 37. Konturni dijagram promene sadržaja ukupnih fosfolipida devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju sadržaj ukupnih fosfolipida devičanskog ulja:

$$\text{Ukupni fosfolipidi (\%)} = -1,786 - 0,003 \cdot T + 0,071 \cdot V - 0,001 \cdot TV + 7,43 \cdot 10^{-5} \cdot V^2$$

gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0003$; $SD = 0,19$; $R^2 = 0,9568$

Pri preradi uljanog semena presovanjem ili ekstrakcijom, pod uticajem toplote, vlage ili rastvarača, fosfolipidi prelaze u ulje. Njihov sadržaj u ulju zavisi od količine fosfolipida u semenu, od stepena zrelosti i uslova čuvanja semena, kao i načina i tehnološkog režima izdvajanja ulja. Fosfolipidi, kao veoma značajan indikator kvaliteta, pojavljuju se samo kod sirovih ulja (Dimić, 2005).

Ukupni fosfolipidi u ispitivanim uzorcima devičanskih ulja semena tikve golice su nađeni u količini od $0,104 \pm 0,001$ do $0,463 \pm 0,016$ %. Najmanja količina fosfolipida je nađena u uzorku oznake 5 gde je temperatura pečenja bila najmanja i iznosila 90 °C, a vreme obrade 50 min, dok je njihova najveća količina nađena u uzorku 6, gde je temperatura pečenja iznosila 130 °C u trajanju od 50 min. Povećanje temperature pečenja mlevenog semena pre presovanja je znatno doprinelo povećanju sadržaja ukupnih fosfolipida u izdvojenom ulju. Ukupno povećanje sadržaja fosfolipida u odnosu na temperature pečenja u rasponu od 90 do

130 °C iznosilo je čak 443 %. Sa konturnog dijagrama (slika 35) se vidi, da se slični efekti u odnosu na sadržaj ukupnih fosfolipida u ulju postižu pri nižoj temperaturi tokom dužeg vremena, odnosno, pri višoj temperaturi tokom kraćeg vremena obrade mlevenog semena.

Clark i Snyder (1991) su objavili da je predgrevanje na 130 °C rezultiralo većim sadržajem fosfora u sirovom sojinom ulju izdvojenom procesom ekstrakcije iz brašna. Povećanje sadržaja fosfora sa povećanjem temperature predtretmana autori su tumačili povećanjem rastvorljivosti fosfolipida u vreloj ulju. Efekat povećanja sadržaja fosfolipida u ulju, kao rezultat primene procesa pečenja, kod raznih uljarica objavilo je više autora (Veldsink i sar., 1999; Lee i sar., 2004). Budući da fosfolipidi imaju veliki fiziološki značaj (Erickson, 2008; Postle, 2009), ulja koja ih imaju u svom sastavu mogu se okarakterisati kao ulja visoke nutritivne vrednosti. U tom pogledu može se reći da termički tretman semena doprinosi povećanju nutritivne vrednosti devičanskog tikvinog ulja.

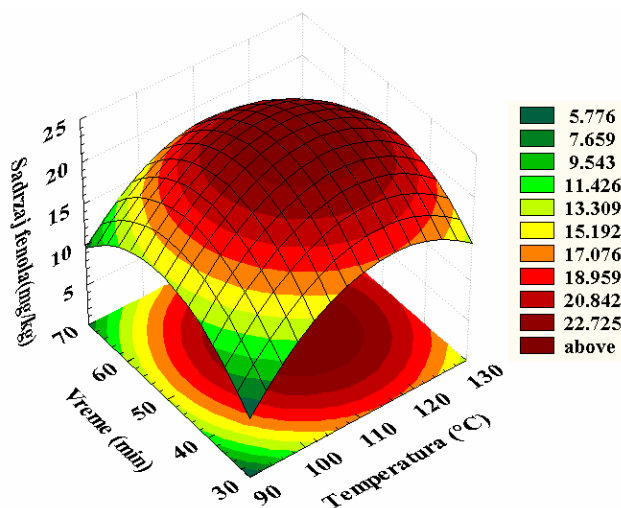
Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja devičanskog ulja tikve

U tabeli 40 su navedeni rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u uzorcima ulja pripremljenih iz pečenog semena tikve prema faktorskom planu eksperimenata, a na slici 38 je prikazan konturni dijagram na bazi odabranog matematičkog modela.

Tabela 40. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Ukupni fenoli* (mg/kg)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	19,06±2,50
2	120	40	18,41±0,87
3	100	60	17,74±2,02
4	120	60	19,47±3,53
5	90	50	13,16±3,02
6	130	50	19,60±1,22
7	110	30	15,88±1,12
8	110	70	17,78±1,26
9	110	50	24,64±1,75
10	110	50	24,64±1,75
11	110	50	24,64±1,75
12	110	50	24,64±1,75
13	110	50	24,64±1,75

*Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja ± SD.



Slika 38. Konturni dijagram promene sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja devičanskog ulja:

$$\text{Ukupni fenoli (mg/kg)} = -311,41 + 4,896 \cdot T + 2,336 \cdot V - 0,021 \cdot T^2 - 0,03 \cdot TV - 0,02 \cdot V^2$$

gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0002$; $SD = 0,195$; $R^2 = 0,9688$

Za seme uljane tikve su karakteristična jedinjenja fenolnog tipa, za koja se smatra da poseduju snažna antioksidativna, antivirusna, antibakterijska svojstva i potpomažu kod raznih vrsta tumora. U ispitivanim uzorcima ulja semena tikve goliće sadržaj kupnih fenolnih jedinjenja se kretao od $13,16 \pm 3,02$ do $24,64 \pm 1,75$ mg/kg. Najmanji sadržaj fenola je nađen u uzorku oznake 5, gde je mleveno seme bilo izloženo temperaturi od 90 °C u trajanju od 50 min, a najveći sadržaj je nađen u uzorku oznake 9, gde je mleveno seme bilo izloženo temperaturi od 110 °C u trajanju od 50 min. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se sa povećanjem temperature, pri kojoj se tretira mleveno seme do određene visine (u ovom slučaju do 110 °C) povećava sadržaj ukupnih fenola u ulju koje se dobija iz tog semena. Povećanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u odnosu na temperature pečenja u rasponu od 90 do 110 °C iznosi 87 %. Međutim sa slike 38 se, takođe, vidi da dalje povećanje

temperature (iznad 110 °C) negativno utiče, odnosno dovodi do smanjenja sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u ulju. Dakle, u ovom slučaju uticaj termičke obrade mlevenog semena pre izdvajanja ulja se može okarakterisati dvojako: uticaj do 110 °C je pozitivan i povećava nutritivnu vrednost i oksidativnu stabilnost ulja dok sa daljem povećanje temperature dolazi do gubitka fenolnih jedinjenja..

Literaturni podaci o sadržaju ukupnih fenolnih jedinjenja tikvinog ulja se odnose, uglavnom, na ulje dobijeno od pečenog semena i kreću se od 9,6 (Parry i sar., 2006) i 15,9 (Haiyan i sar., 2007) do 24,6 mg/kg (Siger i sar., 2008). Ukupne fenole u nešto većim količinama u rasponu od 24,71 do 50,93 mg/kg, kao ekvivalent galne kiseline, našli su Anđelković i sar. (2010). Mora se, međutim, naglasiti da u istraživanjima ovih autora nisu navedeni uslovi pri kojima su ulja dobijena, odnosno, ulja su bila nabavljena sa tržišta.

Lončar i sar. (2007) su seme uljane tikve golice izlagali mikrotalasima 5, 10, 15, 20 i 25 minuta u mikrotalasnoj peći pri frekvenciji 2450. Autori su zaključili da se sadržaj ukupnih fenola značajno povećava sa produžavanjem vremena izlaganja semena mikrotalasima od 7 do 76% nakon 10 i 20 min, respektivno.

Uticaj termičke obrade semena na sadržaj i sastav tokoferola devičanskog ulja tikve

Tokoferoli su posebno cenjeni sastojci svih biljnih ulja, kako sa aspekta ispoljavanja njihovog vitaminskog delovanja, tako i sa aspekta zaštite ulja od oksidativnog kvarenja. Uticaj termičke obrade semena tikve na sadržaj i sastav tokoferola u izdvojenom ulju dat je prikazom dobijenih rezultata analiza u tabeli 41 i 42.

Analizirajući dobijene rezultate, tabela 41, može se zaključiti da termička obrada semena generalno pozitivno utiče, kako na povećanje sadržaja ukupnih tokoferola, tako i pojedinih izomera u izdvojenom ulju. Nivo sadržaja ukupnih tokoferola u uzocima je obuhvatio opseg od 21,77 do 35,71 mg/100g. Najniži sadržaj je nađen u ulju izdvojenom iz semena koje je termički obrađeno pri temperaturi od 110 °C u trajanju od 30 min, a najviši pri 100 °C u trajanju od 60 min. Prosečna vrednost sadržaja ukupnih tokoferola u ulju iznosi $30,30 \pm 3,36$ mg/100g, što je nešto niže u odnosu na podatke Vidriha i sar. (2010) koji su našli $490,41 \pm 25,36$ mg/kg.

Tabela 41. Rezultati određivanja sastava i sadržaja tokoferola (mg/100g) devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori term. obrade		α -tokoferol	$\beta+\gamma$ -tokoferol	δ -tokoferol	Ukupni tokoferoli
	Temp. (°C)	Vreme (min)				
1	100	40	4,82 ± 0,24	21,26 ± 1,06	1,88 ± 0,09	27,96 ± 1,40
2	120	40	5,57 ± 0,28	23,14 ± 1,15	1,92 ± 0,09	30,35 ± 1,53
3	100	60	5,36 ± 0,27	28,07 ± 1,40	2,28 ± 0,11	35,71 ± 1,78
4	120	60	4,87 ± 0,24	25,19 ± 1,16	1,76 ± 0,08	31,82 ± 1,59
5	90	50	5,64 ± 0,28	21,44 ± 1,07	1,81 ± 0,09	28,89 ± 1,44
6	130	50	7,75 ± 0,38	25,66 ± 1,28	1,69 ± 0,08	35,10 ± 1,75
7	110	30	4,19 ± 0,20	16,17 ± 0,81	1,41 ± 0,07	21,77 ± 1,09
8	110	70	5,90 ± 0,29	22,01 ± 1,10	1,88 ± 0,09	29,79 ± 1,49
9	110	50	5,52 ± 0,27	23,34 ± 1,16	2,05 ± 0,10	30,91 ± 1,55
10	110	50	4,99 ± 0,25	23,04 ± 1,15	2,16 ± 0,11	30,19 ± 1,51
11	110	50	4,59 ± 0,22	23,43 ± 1,05	2,15 ± 0,10	30,17 ± 1,52
12	110	50	4,97 ± 0,30	23,35 ± 1,26	2,26 ± 0,13	30,58 ± 1,40
13	110	50	5,12 ± 0,29	23,54 ± 1,21	2,00 ± 0,13	30,66 ± 1,48

Promene sadržaja α - i γ -izomera tokoferola u devičanskom ulju, kao rezultat pečenja semena, ustanovili su i Murkovic i sar. (2004). Prema njihovim podacima koncentracija α -tokoferola tokom prvih 40 min pečenja se smanjila za oko 30 %, da bi se zatim povećavala do skoro istog nivoa kao na početku procesa pečenja poslednjih 20 minuta. Sadržaj α -tokoferola u njihovim uzorcima ulja se kretao u intervalu od oko 3,5 do 4,5 mg/100g, a sadržaj γ -izomera od oko 37,0 do 43,0 mg/100g. Ukupno vreme pečenja semena u navedenim eksperimentima je iznosilo 60 min pri temperaturi od 150 °C. Rezultati istraživanja dobijeni u okviru ove teze ukazuju na nešto veći sadržaj α -tokoferola u ulju, budući da su nađene vrednosti od 4,19 ± 0,20 do 7,75 ± 0,38 mg/100g, zavisno od uslova pečenja. Međutim, sadržaja $\beta+\gamma$ -tokoferola su bili nešto niži, kretali su se od 16,17 ± 0,81 do 28,07 ± 1,40 mg/100g.

Na osnovu podataka iz tabele 42 može se dobiti uvid u sastav tokoferola devičanskog tikvinog ulja. Jasno se uočava da su najzastupljeniji izomeri $\beta+\gamma$ -tokoferoli (koji su u ovim

analizama zajedno detektovani), pri čemu njihov prosečan udeo u sadržaju ukupnih tokoferola iznosi $76,01 \pm 1,82$ % (opseg variranja: 73,11-78,61 %). Prosečan udeo α -tokoferola iznosi $17,62 \pm 2,11$ % (opseg variranja: 15,01-22,085), a najmanje količine, a samim tim i najmanji udeo učešća ustanovljen je za δ -tokoferol, u proseku $6,43 \pm 0,68$ % (opseg variranja: 4,81-7,39 %).

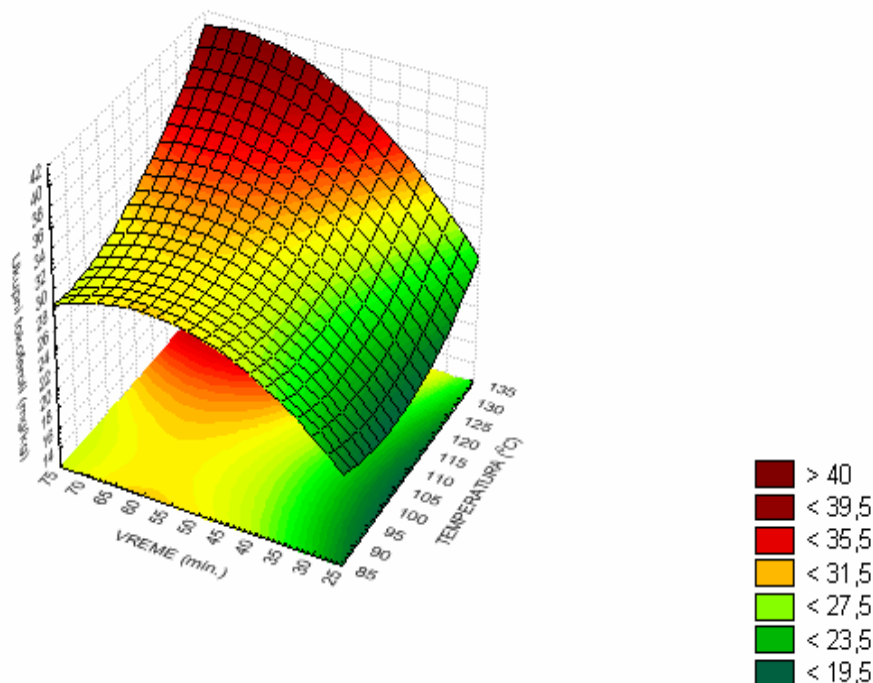
Iako su literaturni podaci o sadržaju ukupnih tokoferola u ulju semena tikve veoma različiti, γ -tokoferol je uvek dominantan izomer. Peredi i Balogh (2005) su objavili podatak o sadržaju ukupnih tokoferola u semenu od 120 do 620 mg/kg, prosečno oko 430 mg/kg, pri čemu je udeo γ -tokoferola iznosio 85-90%. Prema podacima Fruhwirta i Hermettera (2007) visokokvalitetna tikvina ulja su sadržala γ -tokol izomer u koncentraciji do 800 mg/kg i α -tokoferol u koncentracijama između 18 i 282 mg/kg. β - i δ -izomeri su povremeno pronalazeni u semenkama, ali nisu detektovani u odgovarajućim uljima. Prema mišljenju ovih autora sadržaj tokoferola je dovoljno visok da bi značajno uticao na preporučeni dnevni unos propisan od strane Nemačkog društva nutricionista, tj. 14 mg γ -tokoferola i 8 mg α -tokoferola. Ove preporučene dnevne količine se mogu zadovoljiti unosom približno 40 g visokokvalitetnog ulja semena uljane tikve.

Osim nutritivne vrednosti, ovakav profil tokoferola u velikoj meri utiče i na oksidativnu stabilnost tikvinog ulja, s obzirom na to da γ -tokoferol ispoljava veoma snažan antioksidativni potencijal u sistemu *in vitro* (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Devičanska ulja su pokazala statistički značajno bolju održivost pri uslovima Rancimat testa (120 °C) (tabela 35), što je verovatno rezultat i visokog udela γ -tokoferola.

Tabela 42. Procentualni udeo pojedinih izomera u sadržaju ukupnih tokoferola devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Udeo pojedinih izomera (%)			Ukupni tokoferoli (mg/100g)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	α -tokoferol	$\beta+\gamma$ -tokoferol	δ -tokoferol	
1	100	40	17,24	76,04	6,72	27,96 ± 1,40
2	120	40	18,35	76,24	6,33	30,35 ± 1,53
3	100	60	15,01	78,61	6,38	35,71 ± 1,78
4	120	60	15,30	79,16	5,53	31,82 ± 1,59
5	90	50	19,52	74,21	6,27	28,89 ± 1,44
6	130	50	22,08	73,11	4,81	35,10 ± 1,75
7	110	30	19,25	74,28	6,48	21,77 ± 1,09
8	110	70	19,81	73,88	6,31	29,79 ± 1,49
9	110	50	17,86	75,51	6,63	30,91 ± 1,55
10	110	50	16,53	76,32	7,15	30,19 ± 1,51
11	110	50	15,21	77,66	7,13	30,17 ± 1,52
12	110	50	16,25	76,36	7,39	30,58 ± 1,40
13	110	50	16,70	76,78	6,52	30,66 ± 1,48
Prosečna vrednost:			17,62 ± 2,11	76,01 ± 1,82	6,43 ± 0,68	30,30 ± 3,36

Na slici 39 trodimenzionalnim prikazom ilustrovan je uticaj temperature i dužine trajanja procesa pečenja semena na sadržaj ukupnih tokoferola u devičanskom tikvinom ulju.



Slika 39. Konturni dijagram promene sadržaja ukupnih tokoferola devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju sadržaj ukupnih tokoferola devičanskog ulja:

$$\text{Tokoferoli (mg/100g)} = 70,0483 - 1,2973 \cdot T + 0,6922 \cdot V + 0,0059 \cdot T^2 + 0,0033 \cdot TV - 0,0083 \cdot V^2$$

gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0014$; $SD = 1,10$; $R^2 = 0,9832$

Sa slike 39 se jasno uočava da više temperature i duže vreme pečenja dovode do prelaza većih količina tokoferola iz biljnog matriksa u ulje. Međutim, o strogoj direktnoj zavisnosti se ipak ne može govoriti, na šta upućuje i „blago sedlast“ oblik trodimenzionalnog prikaza,

budući da se pri višim temperaturama deo tokoferola, najverovatnije, gubi zbog istovremenog nastajanja slobodnih radikala (hidroperoksidi, peroksidi) koji izazivaju njihovu oksidaciju.

U ovim eksperimentima, zahvaljujući termičkoj obradi semena došlo je do značajnih promena sadržaja tokoferola u ulju, i to: povećanje ukupnih tokoferola za 64,03% (prosečan sadržaj je $30,30 \pm 3,36$ mg/100g), α -tokoferola za 84,96% (prosečan sadržaj je $5,12 \pm 0,29$ mg/100g), $\beta+\gamma$ -tokoferola za 73,59 % (prosečan sadržaj je $23,54 \pm 1,21$ mg/100g), a δ -tokoferola za 61,70% (prosečan sadržaj je $2,00 \pm 0,13$ mg/100g).

Uticaj termičke obrade semena na sadržaj ukupnih karotenoida devičanskog ulja tikve

Karotenoidi predstavljaju grupu prirodnih pigmenata koji imaju važnu fiziološku i nutritivnu ulogu u ljudskom organizmu. S obzirom na to da se njihov sadržaj menja tokom tehnološkog procesa proizvodnje ulja, važno je bilo odrediti i njihov sadržaj.

Rezultati određivanja sadržaja ukupnih karotenoida prikazani su u tabeli 43 i predstavljaju srednju vrednost tri određivanja \pm SD.

Tabela 43. Rezultati određivanja sadržaja ukupnih karotenoida devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori termičke obrade semena		Ukupni karotenoidi (mg/kg)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	$54,62 \pm 0,80$
2	120	40	$52,40 \pm 0,93$
3	100	60	$53,66 \pm 0,99$
4	120	60	$43,15 \pm 0,44$
5	90	50	$55,93 \pm 0,67$
6	130	50	$38,60 \pm 0,87$
7	110	30	$55,91 \pm 0,94$
8	110	70	$51,79 \pm 1,00$
9	110	50	$51,37 \pm 0,15$
10	110	50	$51,00 \pm 1,10$
11	110	50	$51,48 \pm 0,97$
12	110	50	$50,98 \pm 1,20$
13	110	50	$50,88 \pm 1,11$

Prema prikazanim rezultatima se vidi da najmanju vrednost $38,60 \pm 0,87$ mg/kg ima uzorak oznake 6, dok najveću vrednost $55,93 \pm 0,67$ mg/kg ima uzorak sa oznakom 5. Ostali uzorci imaju vrednosti između ove dve. Analizom dobijenih rezultata može se reći da sadržaj ukupnih karotenoida značajno varira u zavisnosti od primenjenog tretmana. Naime, kako visina temperature tako i vreme pečenja utiču na degradaciju karotenoida. Sadržaj ukupnih karotenoida kod uzorka sa oznakom 5 iznosi $55,93 \pm 0,67$ mg/kg, a kod uzorka sa oznakom 6, koji je tretiran isto vreme (50 min), ali pri većoj temperaturi (130 °C u odnosu na 90 °C) sadržaj ukupnih karotenoida se smanjio na $38,60 \pm 0,87$ mg/kg. Takođe, ukoliko se posmatraju uzorci sa oznakom 7 i 8 koji su tretirani pri istoj temperaturi (110 °C), a različito vreme (30 i 70 min) uočava se smanjenje sadržaja karotenoida sa $55,91 \pm 0,94$ mg/kg na $51,79 \pm 1,00$ mg/kg u zavisnosti od vremena pečenja. Razloge za to treba tražiti u činjenici da se povećanjem temperature i vremena pečenja pospešuju oksidativni procesi što dovodi do oksidacije i određenih karotenoida, čime se smanjuje i nutritivna vrednost dobijenog ulja.

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju sadržaj ukupnih karotenoida devičanskog ulja:

$$\text{Karotenoidi (mg/kg)} = -111,7705 + 2,7696T + 1,4471V - 0,0097T^2 - 0,0207TV + 0,0068V^2$$

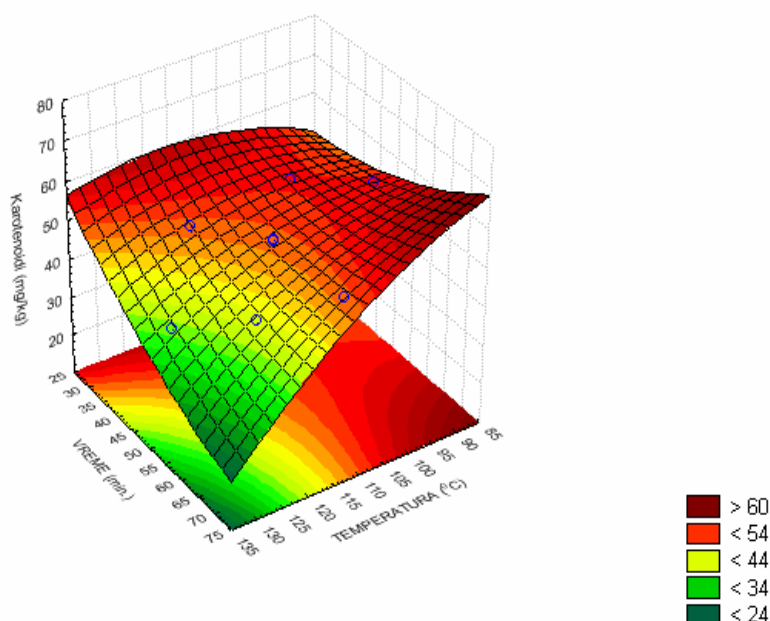
gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0015$; $SD = 1,20$; $R^2 = 0.9651$

Na osnovu koeficijenata ispred T^2 i V^2 kao model dobija se površina sedlastog tipa koja nema ekstremnu vrednost, kao što je i prikazano na slici 40.



Slika 40. Konturni dijagram promene sadržaja ukupnih karotenoida devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

Dobijeni rezultati, prikazani u tabeli 43 i na slici i 40, jasno ukazuju da do smanjenja sadržaja karotenoida dolazi usled delovanja viših temperatura u toku dužeg vremena. Takođe, se jasno uočava da visina temperature ima značajniji uticaj od dužine tretmana, jer sa povećanjem temperature dolazi do veće degradacije karotenoida.

Uticaj termičke obrade semena na indukcionu period devičanskog ulja tikve

U tabeli 44 su navedeni rezultati određivanja indukcionog perioda pri uslovima Rancimat testa u uzorcima ulja pripremljenih iz pečenog semena prema faktorskom planu eksperimenata. Rezultati predstavljaju srednju vrednost tri određivanja \pm SD, a na slici 41 je prikazan konturni dijagram na bazi odabranog matematičkog modela.

Tabela 44. Rezultati određivanja indukcionog perioda primenom Rancimat testa devičanskog ulja semena tikve golice

Oznaka uzorka	Nezavisno promenljivi faktori temperature pečenja semena		IP (h) (pri 120 °C)
	Temperatura (°C)	Vreme (min)	
1	100	40	6,81 ± 0,05
2	120	40	7,96 ± 0,08
3	100	60	7,26 ± 0,04
4	120	60	8,86 ± 0,05
5	90	50	6,49 ± 0,06
6	130	50	12,90 ± 0,05
7	110	30	6,57 ± 0,11
8	110	70	8,14 ± 0,02
9	110	50	7,80 ± 0,07
10	110	50	7,80 ± 0,07
11	110	50	7,80 ± 0,07
12	110	50	7,80 ± 0,07
13	110	50	7,80 ± 0,07

Matematičkom obradom rezultata dobijen je sledeći model za promenljivu, u ovom slučaju indukcioni period devičanskog ulja:

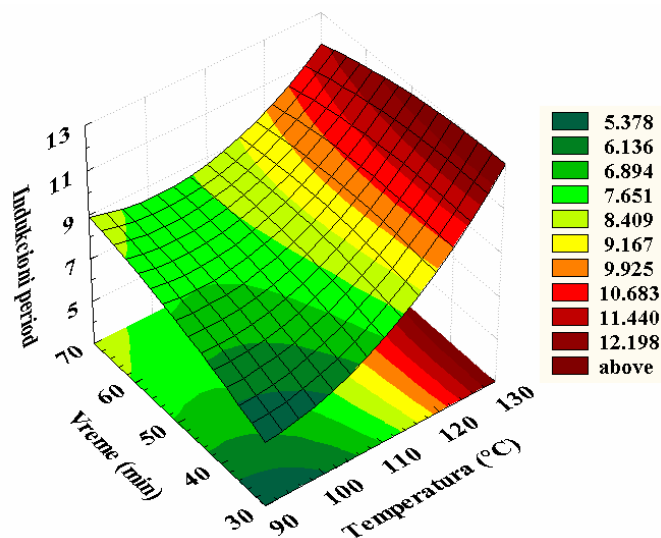
$$IP_{120^{\circ}C} (h) = 27,664 - 0,737 \cdot T + 0,487 \cdot V + 0,005 \cdot T^2 - 0,003 \cdot TV - 0,001 \cdot V^2$$

gde je:

T – temperatura termičke obrade (°C)

V – vreme termičke obrade (min)

Karakteristike modela su: $p < 0,0015$; $SD = 1,20$; $R^2 = 0,9851$

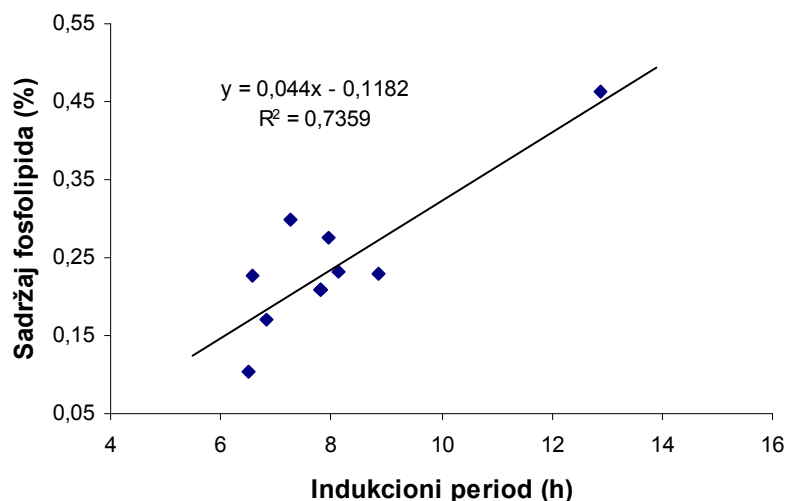


Slika 41. Konturni dijagram promene indukcionog perioda devičanskog ulja tikve u zavisnosti od temperature i vremena pečenja semena

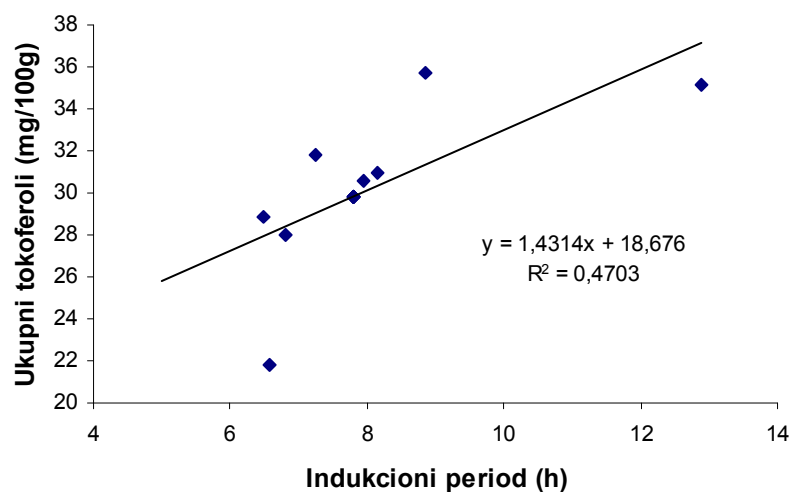
Kao što se iz tabele 44 vidi vrednosti indukcionog perioda (određenih pri 120 °C) su se kretale od $6,49 \pm 0,06$ do $12,90 \pm 0,05$ h. Najduži indukcioni period imalo je ulje dobijeno presovanjem semena koje je termički tretirano pri najvišoj temperaturi (130 °C). Sa konturnog dijagrama (slika 41) se jasno uočava da na oksidativnu stabilnost ulja veoma povoljno utiče kako temperatura tako i dužina tretmana, pri čemu je znatno veći uticaj pokazala temperatura.

Prema literaturnim podacima (Dimić, 2005) indukcioni period ulja semena tikve pri temperaturi od 120 °C iznosio je 6.5 h. Po rezultatima Parrya i sar. (2006) indukcioni period tikvinog ulja pri 80 °C iznosio je 61,7 h, a po Murkovicu i Pfannhauseru (2000) srednja vrednost indukcionog perioda pri 120 °C iznosila je 6,83 h. Prema rezultatima koje su objavili Vidrih i sar. (2010) u uzorcima nerafinisanih tikvinih ulja indukcioni period pri 110 °C se kretao od 12,8 do 25,7 sati, a srednja vrednost je iznosila $16,26 \pm 4,69$ h.

Prema literaturnim podacima fosfolipidi i fenolna jedinjenja mogu da utiču na oksidativnu stabilnost ulja. Fosfolipidi se ponašaju kao antioksidansi ili prooksidansi u zavisnosti od njihove koncentracije i prisustva metala (Choe i Min, 2006b). U cilju sagledavanja da li pojedina biološki aktivna jedinjenja utiču na oksidativnu stabilnost uzoraka devičanskih ulja, koja su dobijena od semena pečenog pri različitim uslovima, nađena je njihova korelacija. Na slici 42 je prikazana zavisnost između sadržaja ukupnih fosfolipida i indukcionog perioda, a na slici 43 korelacija između sadržaja ukupnih tokoferola i indukcionog perioda.



Slika 42. Zavisnost indukcionog perioda i sadržaja ukupnih fosfolipida devičanskog ulja semena tikve golice



Slika 43. Zavisnost indukcionog perioda i sadržaja ukupnih tokoferola devičanskog ulja semena tikve golice

Na bazi vrednosti IP može se reći da devičansko tikvino ulje, bez obzira na visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina (preko 80 %, tabela 27) ima veoma dobru oksidativnu stabilnost. Izuzetna stabilnost ovog ulja bi se moglo objasniti činjenicom da se tokom termičke obrade semena, između ostalog, formiraju i produkti sa antioksidativnim svojstvima. Prema Amarowicz (2009) produkti Maillardove reakcije su dobro poznati prirodni antioksidansi

velikog potencijala, koji posebno doprinose boljoj oksidativnoj stabilnosti ulja. Međutim, kod naših uzoraka, osim produkata Maillardove reakcije, verovatno su i fosfolipidi, tokoferoli, kao i fenoli mogli doprineti dobroj oksidativnoj stabilnosti ulja. Osim toga, pozitivan sinergistički efekat pojedinih komponenti takođe bi mogao da bude razlog dobroj oksidativnoj stabilnosti. Kao što se sa slike 42 vidi, značajna korelacija nađena je između IP i sadržaja ukupnih fosfolipida, $R^2 = 0,7359$. Korelacija IP i sadržaja ukupnih tokoferola je, međutim, bila znatno slabija, $R^2 = 0,4703$ (slika 43), dok je korelacija između IP i sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja bila izuzetno slaba, može se reći da je beznačajna ($y = 0,536x + 14,08$, pri čemu je $R^2 = 0,116$). Andjelkovic i sar. (2010) su takođe konstatovali da ne postoji jaka korelacija između sadržaja fenola i indeksa oksidativne stabilnosti (OSI) tikvinog ulja. Vidrih i sar. (2010) su ispitivali IP pri 120 °C kod raznih jestivih biljnih ulja u korelaciji sa ukupnim tokoferolima i zaključili, takođe, da ne postoji statistička značajnost ($r = 0,383$).

DEFINISANJE SENZORSKIH SVOJSTAVA I ODRŽIVOSTI HLADNO PRESOVANOG ULJA SEMENA TIKVE GOLICE

Rezultati ispitivanja senzorskih svojstva, osnovnog hemijskog kvaliteta i indukcionog perioda sveže pripremljenih uzoraka hladno presovanih ulja prikazani su u tabeli 45.

Tabela 45. Senzorska svojstva i kvalitet svežih uzoraka hladno presovanih ulja semena tikve

Oznaka uzorka	Senzorska svojstva	Pbr (mmol/kg)	Kbr (mgKOH/g)	Abr	IP (100 °C, h)
<i>Ulje dobijeno presovanjem semena tikve golice A i semena sa ljuskom B</i>					
1 I ceđenje	Aroma: specifična ¹ , veoma priyatna Boja: svetlo-crvenkasta ²	2,22±0,03 ^{£§}	0,83±0,04 ^{fa}	3,00±0,05 ^f	17,5±0,2 ^{fa}
2 II ceđenje	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta ³	2,61±0,04 ^{£§}	0,87±0,03 ^{fb}	3,25±0,15 ^f	17,0±0,1 ^{fb}
3 filtrirano	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta	1,94±0,06 ^{£§}	1,13±0,01 ^{fb}	3,15±0,13 ^f	17,1±0,1 ^{fb}
<i>Ulje dobijeno presovanjem semena tikve golice A i semena sa ljuskom C</i>					
4 I ceđenje	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: svetlo-crvenkasta	2,29±0,02 ^f	0,90±0,01 ^{fa}	3,22±0,02 ^f	17,3±0,2 ^{fa}
5 II ceđenje	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta	2,99±0,05 ^f	1,05±0,03 ^{fb}	3,55±0,05 ^f	16,9±0,3 ^{fb}
6 filtrirano	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta	2,99±0,03 ^f	1,15±0,02 ^{fb}	3,46±0,03 ^f	17,0±0,1 ^{fb}
<i>Ulje dobijeno presovanjem semena tikve golice A</i>					
7 I ceđenje	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: svetlo-crvenkasta	1,13±0,02 [§]	0,50±0,05 ^{sa}	1,02±0,15 [§]	18,4±0,3 ^{sa}
8 II ceđenje	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta	1,96±0,04 [§]	0,78±0,05 ^{sb}	1,00±0,13 [§]	18,2±0,2 ^{sb}
9 filtrirano	Aroma: specifična, veoma priyatna Boja: tamno-crvenkasta	1,58±0,01 [§]	0,85±0,02 ^{sb}	0,99±0,01 [§]	18,2±0,1 ^{sb}

¹ specifična = „voćna“ na mleveno sirovo (nepečeno) seme tikve; ² svetlo-crvenkasta sa zelenim nijansama

³ tamnocrvena sa zeleno-narandžastim nijansama

^{£§} oznake u koloni ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) pokazatelja kvaliteta u odnosu na materijal za presovanje

^{ab} oznake u koloni ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) pokazatelja kvaliteta ulja u odnosu na način dobijanja

Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD ($n = 3$)

Senzorska svojstva, kako aroma, tako i boja dobijenih uzoraka ulja su vrlo specifična i jedinstvena. Aroma ulja, pre svega ukus, je veoma sličan aromi sirovog mlevenog semena tikve, bez ikakve arome na „pečeno/prženo“. Na aromi ulja se primećuje tzv. „voćna“ nota, koja podseća na blagu aromu zelene jabuke. Što se tiče arome ovih uzoraka ulja dobijenih hladnim presovanjem može se konstatovati da nije uočena nikakva razlika u odnosu na prvo i drugo presovanje, odnosno, filtraciju. Takođe, ni način pripreme materijala za presovanje nema uticaja na aromu ulja. Aroma je identična bilo da je ulje dobijeno od semena golice ili smeše semena golice i semena sa ljuskom.

Miris kod svih uzoraka je, takođe, specifičan, ali je prilično blag, veoma slabo izražen. Literaturnih podataka o mirisnim komponentama hladno presovanog ulja od sirovih semenki tikve, može se reći da nema. U tom pogledu su detaljno analizirana ulja dobijena od pečenih semenki.

Međutim, što se tiče boje ulja, uočene su izvesne razlike. Naime, pri prvom presovanju u sva tri slučaja dobijeno je ulje svetlo-crvenkaste boje sa zelenim nijansama (uzorci 1, 4 i 7), dok su ulja iz drugog ceđenja, odnosno, filtrirana ulja imala tamniju-crvenkastu boju sa zeleno-narandžastim nijansama u prolaznom svetlu. Primećeno je, takođe, da vizuelni utisak boje veoma zavisi od debljine posmatranog sloja. Kao opšti vizuelni utisak može se reći da su ulja „gusta, viskozna“, najverovatnije zbog tamnije boje u odnosu na rafinisana ulja, a pri tom boja veoma zavisi od debljine posmatranog sloja. Boja ulja u debljem sloju je crvenkasta, a izrazito je zelena pri razlivanju.

Peroksidni broj ulja dobijenih presovanjem semena golice uz dodatak semena sa ljuskom (uzorci 1-6) se kretao u intervalu od 1,94 do 2,99 mmol/kg. Manje vrednosti peroksidnog broja registrovane su kod uzoraka ulja dobijenih presovanjem samo semena golice (uzorci 7-9), pri čemu je najmanji peroksidni broj izmeren kod ulja nakon prvog presovanja, 1,13 mmol/kg, nakon drugog presovanja iznosio je 1,96, dok je u filtriranom ulju bio 1,58 mmol/kg. Kod sve tri serije, ulja dobijena pri prvom presovanju imaju manji peroksidni broj u odnosu na ulja iz drugog presovanja, što je verovatno rezultat viših temperatura pri presovanju pogače (46 i 49,5 °C). Filtracijom ulja je postignuto izvesno smanjenje peroksidnog broja.

Kiselinski broj se nalazi u rasponu od 0,50 do 1,15 mgKOH/g, pri čemu je uvek najmanji u uljima iz prvog presovanja. Do blagog povećavanja kiselinskog broja došlo je pri drugom presovanju, kao i pri filtraciji ulja. Ovo povećanje kiselinskog broja može biti rezultat aktivnosti lipolitičkih enzima, s obzirom na to da su temperature izlaznog ulja sa prese (42-49,5 °C), kao i temperatura filtracije ulja (oko 25 °C) bile prilično niske. Primenjene

temperature za dobijanje hladno presovanog ulja u ovim eksperimentima su bile u skladu sa načelima Codex Alimentarius (Codex, 2005), kao i literaturnim preporukama (Latta, 1991; Dimić, 2005).

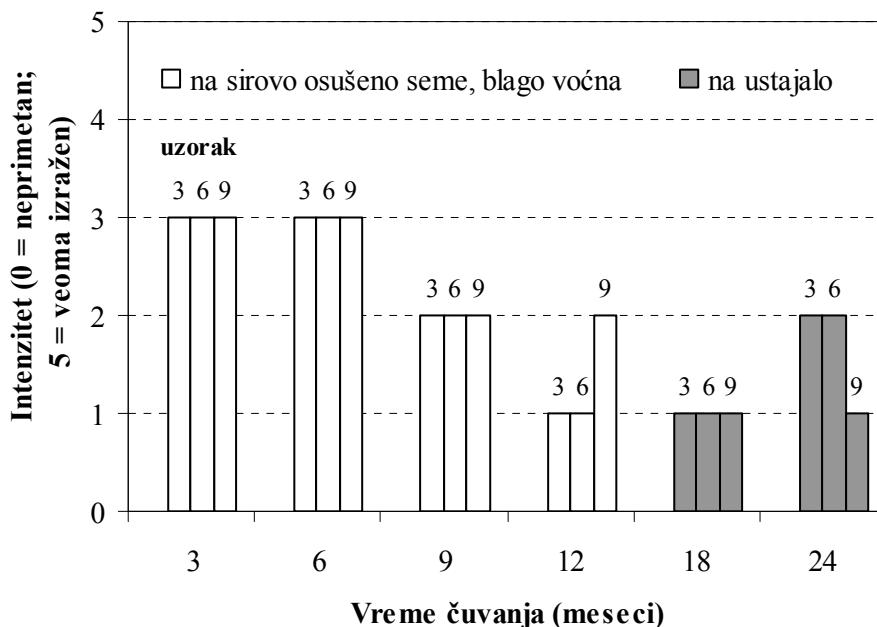
Anisidinski broj je, takođe, određen kod svih uzoraka ulja i vrednosti se kreću od 0,99 do 1,02 u uljima od semena golice (uzorci 7-9), odnosno, od 3 do 3,55 u uljima od mešanog semena (uzorci 1-6). Nešto više vrednosti anisidinskog broja uzoraka, budući da se radi o sirovim-nerafinisanim uljima, su najverovatnije rezultat aktivnosti lipoksigenaze. Prema rezultatima Al-Khalifa (1996) aktivnost lipoksigenaze sirovog semena tikve *Cucurbita pepo* L. je bila 6000 jedinica po gramu, dok rezidualna aktivnost pečenog semena iznosila je 60%.

Oksidativna stabilnost uzoraka izražena preko indukcionog perioda pri 100 °C se kreće od 16,9 do 18,4 h, što ovo ulje svrstava u grupu stabilnih jestivih ulja. Ulja dobijena presovanjem semena tikve golice i semena sa ljuskom (uzorci 1-6) imaju nešto kraći indukciono period, 16,9 – 17,5 h, u odnosu na ulja od čistog semena golice (uzorci 7-9), gde vrednosti indukcionog perioda iznose 18,2-18,4 h. Po pitanju održivosti najbolju oksidativnu stabilnost su, takođe, pokazala ulja dobijena pri prvom presovanju.

Sumirajući rezultate iz tabele 45 može se reći da se postupkom hladnog presovanja sirovog-osušenog semena tikve na pužnoj presi najkvalitetnije ulje dobije pri prvom presovanju budući da su kiselinski i peroksidni broj ulja najmanji, a indukciono period najduži. Ovo se potvrdilo kako pri presovanju samo semena golice, tako i pri presovanju golice sa dodatkom semena sa ljuskom. Situacija je slična i pri presovanju pečenog semena na hidrauličnim presama. U Austriji npr., samo najkvalitetnije ulje od prvog presovanja se može prodavati kao „brendiran“ proizvod zaštićenog geografskog porekla u oblasti Štajerske (PGI, 2007; Fruhwirth i Hermetter, 2008). Može se takođe zaključiti da je najkvalitetnije ulje dobijeno presovanjem semena golice, što je potvrdila i statistička analiza rezultata. U raspoloživoj literaturi nema podataka o uticaju ljuske na kvalitet presovanog ulja semena tikve. Međutim, negativan uticaj ljuske pri proizvodnji devičanskog (Raß i sar. 2008), kao i hladno presovanog (Karlović i sar., 1997) ulja semena suncokreta je potvrđen.

Na našim prostorima se pri preradi semena tikve u većini pogona, koji primenjuju presovanje pri nižim temperaturama na pužnim presama, najčešće vrši tzv. „duplo ceđenje“. Ovakav postupak se primenjuje radi većeg iskorišćenja, odnosno, potpunijeg izdvajanja ulja s obzirom na visoku cenu sirovine. Ulje od prvog i drugog ceđenja se, zatim spaja, izmeša i kao takvo plasira na tržište. Iz tih razloga promene kvaliteta i održivosti ulja u okviru ovog rada su praćene u uzorcima oznake 3, 6 i 9, odnosno, u filtriranim uljima kao finalnom proizvodu. Na

slici 44 su prikazani rezultati opisne senzorne ocene ovih ulja dobijenih pri periodičnim ispitivanjima tokom čuvanja u periodu od 24 meseca.



Slika 44. Promena arome hladno presovanog ulja semena tikve tokom čuvanja u periodu od 24 meseca

Senzorski kvalitet ulja u ovim istraživanjima je izražen preko arome (ukus i miris), koja je u polaznim uzorcima definisana kao svojstvena, specifična, prijatna i veoma dobra. Međutim, intenzitet arome je slabije izražen, što je i karakteristično za hladno presovana ulja. Intenzitet arome u rasponu ocene od 0 do 5 (0 = neprimetna; 5 = veoma izražena aroma) kod polaznih uzoraka je ocenjen ocenom 3.

Promene senzorskog kvaliteta jestivih ulja tokom čuvanja su neminovne, međutim, kao što se sa slike 44 vidi aroma sva tri uzorka je ostala nepromenjena prvih šest meseci. Nakon toga je došlo do izvesnog gubitka arome (pre svega ukusa), koja je postala još slabije izražena, i nakon devet meseci po intenzitetu ocenjena ocenom 2. Ove promene arome do 9 meseci su se podjednako odigrale kod sva tri uzorka. Tokom daljeg čuvanja u periodu do 12 meseci kod uzoraka oznake 3 i 6 je i dalje došlo do gubitka arome, međutim kod uzorka 9 nije registrovana promena.

Nakon 18 meseci aroma kod sva tri uzorka je znatno izgubila na svežini i mogla se okarakterisati na „ostarelo“, bez specifične „voćne“ arome. Do kraja ispitivanja aroma ulja na

„ostarelo“ je dobila na intenzitetu. Međutim, treba reći da se nesvojstvena i neprijatna aroma na užeglo ni u jednom uzorku nije pojavila u periodu od 24 meseca tokom čuvanja pri sobnoj temperaturi. Ova činjenica ukazuje na dobru senzorsku stabilnost hladno presovanog ulja semena tikve.

Pri ispitivanju održivosti, odnosno, definisanju roka upotrebe jestivih ulja promene hemijskog kvaliteta su, takođe, od velike važnosti. U tabeli 46 su prikazane promene kiselinskog, peroksidnog i anisidinskog broja uzoraka 3, 6 i 9 čuvanih u periodu od 24 meseca.

Tabela 46. Promene kiselinskog, peroksidnog i anisidinskog broja hladno presovanog ulja semena tikve tokom čuvanja u periodu od 24 meseca

Vreme čuvanja (meseci)	Kbr (mgKOH/g)			Pbr (mmol/kg)			Abr (100 A ^{1%} _{350nm})		
	Uzorak			Uzorak			Uzorak		
	3 ^s	6 ^s	9 ^s	3 ^{s†}	6 [†]	9 ^s	3 [†]	6 [†]	9 ^s
0	1,13 ^a	1,15 ^a	0,85 ^a	1,94 ^a	2,99 ^a	1,58 ^a	3,15 ^a	3,46 ^a	0,99 ^a
3	3,01 ^{ab}	2,55 ^{ab}	2,12 ^{ab}	3,23 ^{ab}	4,01 ^{ab}	2,17 ^{ab}	3,10 ^a	3,45 ^a	0,89 ^a
6	3,27 ^b	3,02 ^b	2,75 ^b	4,44 ^{ab}	4,57 ^{ab}	3,25 ^{ab}	3,17 ^{ab}	3,50 ^{ab}	1,02 ^{ab}
9	3,37 ^b	3,13 ^b	2,90 ^b	4,25 ^{ab}	4,76 ^{ab}	3,77 ^{ab}	3,14 ^{ab}	3,55 ^{ab}	1,28 ^{ab}
12	3,32 ^b	3,08 ^b	2,95 ^b	4,32 ^{ab}	5,11 ^{ab}	3,41 ^{ab}	3,20 ^{ab}	3,58 ^b	1,47 ^{ab}
18	3,76 ^b	3,56 ^b	2,90 ^b	4,76 ^b	5,56 ^b	3,51 ^b	3,42 ^b	3,56 ^b	1,49 ^b
24	3,64 ^b	3,38 ^b	3,05 ^b	4,64 ^b	5,38 ^b	3,84 ^b	3,85 ^b	3,55 ^b	1,69 ^b

^{s†} oznake ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) u odnosu na dobijanje ulja

^{ab} oznake u koloni ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) pokazatelja kvaliteta ulja u odnosu na vreme čuvanja

Rezultati navedeni u tabeli 46 ukazuju na činjenicu da tokom čuvanja dolazi do bitnih promena kiselosti ulja. Najveće promene su se odigrale tokom prva tri meseca čuvanja, pri čemu je kod sva tri uzorka došlo do naglog porasta kiselinskog broja, čak više nego dvostruko u odnosu na polazne vrednosti. Najveća promena je uočena kod uzorka 3, gde je vrednost kiselinskog broja sa 1,13 porasla do 3,01 mgKOH/g. Nešto manji porast je kod ulja od semena čiste golice, sa 0,85 do 2,12 mgKOH/g. Nakon tri meseca, sve do kraja perioda ispitivanja promene kiselosti su znatno blaže. Kiselinski broj kod sva tri uzorka filtriranog ulja nakon 24 meseca čuvanja kretao se od 3,05 do 3,64 mgKOH/g, što je još uvek ispod maksimalno dozvoljene vrednosti (4 mgKOH/g) koje za hladno ceđeno i devičansko ulje propisuje Pravilnik o kvalitetu (2006) i Codex standard (2005). Statistička analiza podataka je

pokazala da nema značajne razlike (na nivou od $p < 0.05$) između uzoraka 3, 6 i 9, tj., u odnosu na materijal za presovanje.

Jednačine koje opisuju promenu kiselinskog broja u zavisnosti od vremena čuvanja ulja semena tikve su sledeće:

- uzorak oznake **3**

$$\text{Kbr (mgKOH/g)} = -0,078 \cdot \tau^2 + 0,26 \cdot \tau + 1,6655 \quad R^2 = 0,7998$$

- uzorak oznake **6**

$$\text{Kbr (mgKOH/g)} = -0,071 \cdot \tau^2 + 0,2445 \cdot \tau + 1,5103 \quad R^2 = 0,8768$$

- uzorak oznake **9**

$$\text{Kbr (mgKOH/g)} = -0,076 \cdot \tau^2 + 0,25 \cdot \tau + 1,1899 \quad R^2 = 0,8729$$

τ – vreme čuvanja (meseci).

Važan pokazatelj hemijskog kvaliteta koji je posebno podložan promenama tokom čuvanja i neposredno utiče na održivost ulja je sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, izraženih peroksidnim i anisidinskim brojem.

Kao što se iz tabele 46 takođe vidi, vrednosti peroksidnog broja se konstantno povećavaju tokom čuvanja, što znači da dolazi do permanentne oksidacije ulja. Razlog za ovo može biti uklopljeni vazduh prilikom punjenja ulja u boce, odnosno, kontakt ulja sa vazduhom iznad površine u samoj ambalažnoj jedinici. Značajne promene kod sva tri ulja (oznake 3, 6 i 9) su se odigrale do trećeg meseca čuvanja. Nakon toga, u periodu do 18 meseci povećanje sadržaja primarnih proizvoda oksidacije je usporeno. Vrednosti peroksidnog broja na kraju ispitivanja, tj. nakon 24 meseca su se kretale od 3,8 mmol/kg (uzorak 9), do 4,64 (uzorak 3) i 5,38 (uzorak 6). Najmanje vrednosti peroksidnog broja su dobijene kod ulja od semena golice bez dodatka semena sa ljuskom. Za peroksidni broj se, takođe, može konstatovati da se nalazi ispod zakonski maksimalno dozvoljenih vrednosti (7,5 mmol/kg) kod svih uzoraka, čak i nakon 24 meseca čuvanja.

Anisidinski broj u posmatranom periodu se nije bitnije menjao, izuzev kod uzroka 3 gde je došlo do izvesog povećanja sa 3,15 na 3,85. Najmanje vrednosti anisidinskog broja izmerene su kod ulja semena golice, 0,99 kod svežeg ulja i 1,69 nakon 24 meseca.

Anisidinski broj, u kombinaciji sa peroksidnim brojem, se često koristi za sagledavanje ukupnog oksidativnog statusa ulja, koje se u tom slučaju izražava kao oksidativna vrednost – OV vrednost. OV vrednost se smatra veoma pogodnim indikatorom kvaliteta ulja. Promene OV vrednosti uzoraka za ceo period ispitivanja prikazani su u tabeli 47.

Tabela 47. Promena OV vrednosti hladno presovanog ulja semena tikve tokom čuvanja u periodu od 24 meseca

Vreme čuvanja (meseci)	Uzorak 3 [§]	Uzorak 6 [§]	Uzorak 9 [†]
0	7,03 ^a	9,44 ^a	4,15 ^a
3	9,56 ^{ab}	11,47 ^{ab}	5,23 ^{ab}
6	12,05 ^{ab}	12,64 ^{ab}	7,52 ^{ab}
9	11,64 ^{ab}	13,07 ^{ab}	8,84 ^{ab}
12	11,84 ^{ab}	13,80 ^{ab}	8,29 ^{ab}
18	12,76 ^b	14,68 ^b	8,51 ^b
24	13,13 ^b	14,31 ^b	9,37 ^b

Rezultati predstavljaju srednju vrednost \pm SD ($n = 3$)

^{§†} oznake ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) u odnosu na dobijanje ulja

^{ab} oznake u koloni ukazuju na statistički značajne razlike ($p < 0,05$) pokazatelja u odnosu na vreme čuvanja ulja

Kao što se na bazi dobijenih rezultata vidi, tokom čuvanja je došlo do permanentnog povećanja i oksidativne vrednosti ulja određenim intenzitetom. Najniže oksidativne vrednosti dobijene su kod ulja od semena tikve golice, 4,15 u svežem ulju i 9,37 na kraju čuvanja, te se ovo ulje i po oksidativnim vrednostima statistički značajno razlikuje od ulja koja su dobijena od mešanog semena. Uzorci 3 i 6 su po OV vrednostima veoma slični. Nađene vrednosti su 7,03 i 9,44 u svežem ulju, a 13,13 i 14,31 nakon 24 meseca, respektivno.

Jednačine koje opisuju promene oksidativne vrednosti hladno presovanog ulja semena tikve u zavisnosti od vremena čuvanja su sledeće:

▪ uzorak oznake 3

$$\text{OV vrednost} = -0,0157 \cdot \tau^2 + 0,5885 \cdot \tau + 7,7222 \quad R^2 = 0,8844$$

▪ uzorak oznake 6

$$\text{OV vrednost} = -0,015 \cdot \tau^2 + 0,5338 \cdot \tau + 9,7025 \quad R^2 = 0,9830$$

▪ uzorak oznake 9

$$\text{OV vrednost} = -0,0144 \cdot \tau^2 + 0,541 \cdot \tau + 4,2534 \quad R^2 = 0,8993$$

τ – vreme čuvanja (meseci).

Kao što se i očekivalo, održivost ulja izražena preko indukcionog perioda se tokom čuvanja postepeno smanjivala, tabela 48 i slika 45. Najmanje promene su uočene u periodu do šest meseci kod uzorka 9 gde je smanjenje indukcionog perioda (pri 100 °C) iznosilo 4,40 %, zatim 5,27 % kod uzorka 3, dok je kod uzorka 6 iznosilo 8,24 % u odnosu na početnu

vrednost. Najstabilnijim se pokazalo ulje od semena golice, uzorak 9, sa smanjenjem indukcionog perioda od 24,28% u periodu od dve godine. Pad indukcionog perioda kod uzorka 3 i 6 iznosio je 40,94 i 30 %, respektivno. U statističkoj analizi podataka prikazanih u tabeli 48 primenjena je dvosmerna analiza varijanse, pri čemu su nezavisne promenljive bile „vrste ulja“ (oznake 3, 6 i 9) i vreme čuvanja (meseći), a zavisna veličina indukcioni period. Potvrđena je jaka korelacija između vremena čuvanja i smanjenja indukcionog perioda, i to: $R^2 > 0,98$ za uzorke 3 i 9, i $R^2 > 0,86$ za uzorak 6.

Po rezultatima Parrya i sar. (2006) indukcioni period tikvinog ulja pri 80 °C iznosio je 61,7 h, a po Murkovicu i Pfannhauseru (2000) srednja vrednost indukcionog perioda pri 120 °C iznosila je 6,83 h. Razlike u kvalitetu i održivosti tikvinog ulja mogu biti rezultat tehnološkog procesa proizvodnje, odnosno, kvaliteta polazne sirovine.

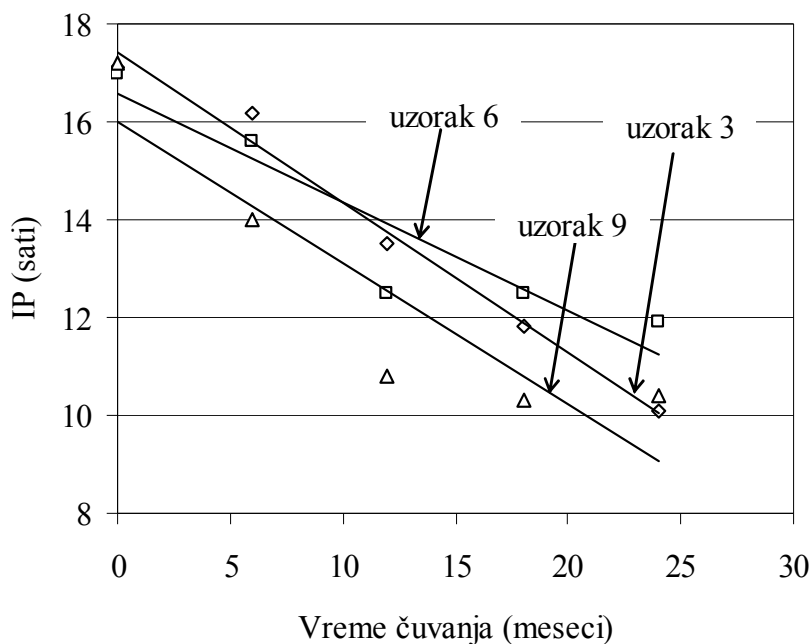
Table 48. Promena indukcionog perioda (IP) hladno presovanog ulja semena tikve tokom čuvanja u periodu od 24 meseca

Vreme čuvanja (meseći)	Uzorak 3 [£]		Uzorak 6 [£]		Uzorak 9 [£]	
	IP (h)	Udeo*	IP	Udeo	IP	Udeo
0	17,1±0,2 ^a	100	17,0±0,0 ^a	100	18,2±0,1 ^a	100
6	16,2±0,1 ^a	94,73	15,6±0,3 ^a	91,76	17,4±0,1 ^a	95,6
12	13,5±0,3 ^b	78,94	12,5±0,2 ^b	73,53	15,8±0,2 ^b	86,81
18	11,8±0,1 ^b	69,01	12,5±0,3 ^b	73,53	14,5±0,0 ^b	79,67
24	10,1±0,4 ^b	59,06	11,9±0,1 ^b	70,00	13,6±0,5 ^b	75,72

* udeo IP (%) u odnosu na početnu vrednost

Oznake u prvom redu (£) i koloni (a, b) ukazuju na statističke značajne razlike ($p < 0,05$)

Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD ($n = 3$)



uzorak 3: $IP = -0,3067 \tau + 17,42$ ($R^2 = 0,9838$)
uzorak 6: $IP = -0,2217 \tau + 16,56$ ($R^2 = 0,8663$)
uzorak 9: $IP = -0,2883 \tau + 16,00$ ($R^2 = 0,8206$)
 IP – indukcioni period (sati) τ - vreme čuvanja (meseći)

Slika 45. Promena indukcionog perioda hladno presovanih ulja semena tikve u periodu od 24 meseca

Osim toga, oksidativna stabilnost i održivost u velikoj meri zavise i od masno-kiselinskog profila ulja. Prema sastavu masnih kiselina svi uzorci, bez obzira da li je presovano samo seme golice ili u smeši sa semenom koje ima ljusku, pripadaju grupi oleinsko-linolnog tipa ulja, što je potvrđeno i rezultatima prikazanim u tabeli 49. Po sastavu masnih kiselina nema statistički značajnih razlika između uzoraka.

Sadržaj dve dominantne masne kiseline u filtriranim uljima oznake 3, 6 i 9 se kreće u sledećim intervalima: 30,35 – 42,07 % za oleinsku i 43,68 – 52,15 % za linolnu kiselinu. Sadržaj alfa-linolenske kiseline ja detektovan u veoma malim količinama, od 0,16 do 0,26 %. Ukupan sadržaj nezasićenih masnih kiselina je izuzetno visok, kreće se od 82,47 % kod uzorka 6 do 85,81% kod uzorka 9.

Table 49. Sastav masnih kiselina hladno presovanog ulja semena tikve dobijenog presovanjem na pužnoj presi

Masna kiselina (% m/m)	Uzorak 3 [£]	Uzorak 6 [£]	Uzorak 9 [£]
14:0	0,08 ± 0,01 ^d	0,09 ± 0,01 ^d	0,1 ± 0,01 ^d
16:0	11,88 ± 0,78 ^c	11,15 ± 0,65 ^c	10,21 ± 0,55 ^c
18:0	4,45 ± 0,65 ^{cd}	5,15 ± 0,48 ^{cd}	4,54 ± 0,31 ^{cd}
18:1	30,35 ± 3,69 ^a	33,49 ± 2,08 ^a	42,07 ± 2,32 ^a
18:2	52,15 ± 4,31 ^b	49,77 ± 3,37 ^b	43,68 ± 4,63 ^b
18:3	0,26 ± 0,10 ^d	0,21 ± 0,05 ^d	0,16 ± 0,01 ^d
20:0	0,33 ± 0,01 ^d	0,30 ± 0,00 ^d	0,28 ± 0,01 ^d
MUFA [*]	30,35	33,49	43,68
PUFA ^{**}	52,41	49,98	42,23
PUFA/MUFA	1,73	1,49	1,04
∑ nezasićenih MK	82,76	82,47	85,81

Rezultati predstavljaju srednju vrednost ± SD ($n = 3$)

Oznake u prvom redu (£) i kolonama (a, b, c, d) ukazuju na statističke značajne razlike ($p < 0.05$)

* MUFA-mononezasićene masne kiseline; ** PUFA-polinezasićene masne kiseline

Prema rezultatima Fruhwirta i Hermettera (2008), prosečna vrednost oleinske kiseline Štajerske uljane tikve golice je 33,3 %, a linolne 48,6 %. Haiyan i sar. (2007) su oleinsku kiselinu u hladno presovanom tikvinom ulju našli u količini od 37,7 %, a linolnu 44%, dok Younis i sar. (2000) navode podatke od 28,3 do 34,0 % za oleinsku i 43,0 do 50,3 % za linolnu kiselinu. Neđeral Nakić i sar. (2006) za šest različitih uzoraka ulja, proizvedenih u zapadnoj Sloveniji i severnom delu Hrvatske, daju sledeći raspon: $35,12 \pm 4,31\%$ za oleinsku i $46,58 \pm 4,41\%$ za linolnu kiselinu. Sadržaj istih masnih kiselina u ulju semena tikve sa ljuškom je bio sledeći: $30,46 \pm 2,08$ i $51,51 \pm 2,19\%$, respektivno.

Prema Murkovicu i Pfannhauseru (2000) udeo nezasićenih masnih kiselina u sastavu tikvinog ulja je oko 70%, a dominantne masne kiseline su sledeće: linolna (35,2-60,8%), oleinska (21,0-46,9%), stearinska (3,1-7,4) i palmitinska (9,5-14,5%). Za sadržaj takođe veoma važne esencijalne linolenske masne kiseline navode podatak od 0,2%.

Generalno je prihvaćena činjenica da, što je veći stepen nezasićenosti ulja, ono je osetljivije na oksidativno kvarenje. Udeo poli- i mono-nezasićenih masnih kiselina (PUFA/MUFA) u ispitanim uzorcima se dosta razlikuje. Najveća vrednost, 1,73, je nađena kod uzorka 3, pri čemu je ovo ulje imalo i najveće smanjenje indukcionog perioda tokom

čuvanja. Istovremeno, na slabiju održivost ovog uzorka je, najverovatnije, uticao i kvalitet sirovine. Udeo PUFA/MUFA u ulju dobijenom presovanjem samo semena golice je 1,04, što ukazuje na skoro podjednaki odnos oleinske i linolne masne kiseline.

Matematičkom analizom podataka iz tabele 48 i tabele 49 je ustanovljeno da odnos PUFA/MUFA nije u korelaciji sa padom inducionog perioda tokom čuvanja do 12 meseci ni kod jednog uzorka. Naime, za period čuvanja od 6 meseci $R^2 < 0,13$, a za period od 12 meseci $R^2 < 0,5$. Međutim, pri dužem čuvanju ulja dobijena je veoma dobra korelacija smanjenja održivosti u funkciji odnosa PUFA/MUFA, pri čemu je za period od 18 meseci $R^2 > 0,99$, a za 24 meseca $R^2 > 0,9$. Primenom višestepene linearne regresije dobijena je sledeća funkcija:

$$IP = 118,72 \tau - 19,30 \cdot PUFA/MUFA$$

gde su:

IP – inducioni period (sati) – zavisno promenljiva veličina;

τ - vreme čuvanja (meseci) – zavisno promenljiva veličina;

PUFA/MUFA – odnos poli- i mono-nezasićenih masnih kiselina, odnosno sastav masnih kiselina – nezavisno promenljiva veličina.

Primenom eksponencijalne transformacije u odnosu na PUFA/MUFA vrednosti dobijena je još jača zavisnost, $R^2 = 0,945$, a jednačina dobila oblik:

$$IP = 101,45 \tau - 0,32^{2,485 PUFA/MUFA}$$

ZAKLJUČAK

Istraživanja koja su obuhvaćena ovom disertacijom izvršena su u potpunosti prema postavljenim zadacima vezanim za tri najbitnije oblasti karakterizacije ulja semena tikve, kao što su senzorski kvalitet, hemijsko-nutritivni kvalitet i održivost ulja. Ispitivanja karakterizacije hladno presovanih i devičanskih ulja su sprovedena na uzorcima koji su prisutni na domaćem i inostranom tržištu, a eksperimenti ispitivanja uticaja termičke obrade semena pre presovanja na kvalitet izdvojenog devičanskog ulja, kao i definisanje senzorskih svojstava i održivosti hladno presovanog ulja, su sprovedeni u pogonu mini uljare pri adekvatnom tehnološkom procesu proizvodnje. U eksperimentima je korišćeno seme uljane tikve golice *Cucurbita pepo* L. domaće sorte Olinka, koje je proizvedeno na sirovinskom području za uzgoj uljane tikve u AP Vojvodini, uz primenu odgovarajućih agrotehničkih mera za ovu kulturu. Dobijeni rezultati se mogu rezimirati u okviru sledećih zaključaka:

- Odgovarajućim tehnološkim procesom proizvodnje od semena uljane tikve mogu se dobiti „dve vrste“ jestivih nerafinisanih ulja koja se označavaju kao **hladno presovano i devičansko tikvino ulje**. Iako se proizvode iz iste sirovine ova ulja se međusobno bitno razlikuju po brojnim kvalitativnim svojstvima što može da stvori zabune kod potrošača.

- Tikvino ulje pripada grupi ekskluzivnih salatnih ulja koja imaju naglašena senzorska svojstva na izvornu sirovinu i time doprinose formiranju specifične arome hrane i omogućuju poseban gastronomski užitak. Ulje ima izražen ukus i miris, kao i karakterističnu boju, po kojoj se znatno razlikuje od ostalih vrsta jestivih ulja. U tom smislu hladno presovano tikvino ulje je okarakterisano kao ulje čija je aroma, veoma slična aromi sirovog-nepečenog semena tikve, bez ikakve arome na „prženo“. Ulja sa optimalnim senzorskim kvalitetom imala su blagu „voćnu notu“ sa slabo izraženom aromom „zelene jabuke“. Nedostatak senzorskog kvaliteta ovih ulja je utvrđen u slabije izraženoj svojstvenoj aromi ulja, odnosno, pojavi ukusa na užeglo. Analizom rezultata senzorskog kvaliteta hladno presovanih ulja sa tržišta ustanovljeno je da je od ukupno osam ispitanih uzoraka polovina imala optimalan kvalitet, dok je kod druge polovine uzoraka utvrđen senzorski kvalitet sa nedostatkom.

Aroma devičanskih ulja semena tikve sa optimalnim senzorskim kvalitetom je okarakterisana kao izuzetno prijatna i “puna”, pri čemu su miris i ukus intenzivni, svojstveni i specifični, nalik aromi optimalno pečenog semena tikve. Nedostatak senzorskog kvaliteta ovih ulja je utvrđen u slabije ili jače izraženoj aromi, odnosno aromi na prepečeno ili na „ostarelo” ulje. Analizom rezultata senzorskog kvaliteta devičanskih ulja sa tržišta utvrđeno je da su od

ukupno deset ispitanih uzoraka svega tri imalo optimalan kvalitet, dok je kod sedam uzoraka utvrđen senzorski kvalitet sa nedostatkom.

- Po vizuelnoj oceni boja hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve se međusobno primetno razlikuje. Hladno presovano ulje se može opisati kao viskozna tečnost crvenkaste boje sa zeleno-narandžastim nijansama. Po boji između ispitanih uzoraka hladno presovanih ulja vizuelno nije uočena nikakva razlika. Devičansko ulje se može opisati kao gusta viskozna tečnost, izrazito tamnosmeđe (mrke) boje, sa tamnozelenim nijansama. Takođe, ni kod devičanskih ulja između uzoraka po boji vizuelno nisu uočene značajne razlike.

- Imajući u vidu specifičnu boju koja je posebno karakteristična za ulje semena tikve, a vizuelno je teško definisati, u okviru ove teze je izvršeno i instrumentalno određivanje boje u CIE i CIE $L^*a^*b^*$ sistemu. Rezultati instrumentalnog određivanja boje ispitanih uzoraka hladno presovanih ulja su potvrdili da se dominantna talasna dužina nalazi u opsegu od 590 do 598 nm (srednja vrednost $594,5 \pm 3,07$), što obuhvata dve oblasti boje na dijagramu hromatičnosti: oblast narandžaste i crveno-narandžaste boje. Kod devičanskih ulja dominantna talasna dužina se nalazi u oblasti od 573 do 583 nm (srednja vrednost $577,8 \pm 4,06$), što obuhvata 3 oblasti boje, i to: oblast zeleno-žute, žute i žuto-narandžaste.

Srednja vrednost čistoće boje hladno presovanih ulja iznosi $6,30 \pm 0,83$ % (u opsegu od 5,44 do 7,64 %), a kod devičanskih ulja $5,13 \pm 0,53$ % (u opsegu od 4,32 – 5,80%). Nešto veću čistoću imala je boja hladno presovanih ulja, mada se generalno može reći da je čistoća boje tikvinog ulja, bez obzira kojoj vrsti pripada, prilično mala. Ovo ukazuje na prisustvo raznih jedinjenja određenih hromanolnih svojstava, kao što su pigmenti, fenoli, fosfolipidi i dr., koja interferiraju i utiču na formiranje boje ulja. Rezultati za svetloću L^* , koji su vrlo slični, bez obzira o kojoj vrsti tikvinog ulja se radi, kretali su se oko 18, što ukazuje na veoma tamnu boju ulja koja se jasno opaža i vizuelno.

Prema vrednostima a^* i b^* hladno ceđena i devičanska ulja se, takođe razlikuju. Kod hladno presovanih ulja je veći udeo crvene boje, srednja vrednost a^* je iznosila $3,47 \pm 0,37$, u odnosu na udeo žute boje, srednja vrednost b^* iznosila je $0,50 \pm 0,12$. Kod devičanskih ulja vrednosti a^* su manje, u proseku $1,51 \pm 0,43$, a vrednosti b^* u proseku $0,20 \pm 0,13$.

Pri senzorskom ispitivanju kvaliteta tikvinog ulja boju je teško definisati zbog postojanja pojave dihiroizma. Iz tih razloga u okviru ove teze je primenjena i metodologija određivanja boje merenjem transparentije ulja pri različitim talasnim dužinama. Zbog izuzetno tamne boje

ulja, za određivanje transparentije pripremljen je rastvor ulja u CCl_4 i heksanu u koncentraciji od 10 vol.% i određena je jačina korelacione veze transparentije i ukupnih karotenoida. Najjače korelacione veze od -0,94 (pri 455_{nm}, kako u CCl_4 , tako i heksanu) sadržaja ukupnih karotenoida i transparentije nađene su u rastvoru hladno presovanih ulja semena tikve. Kod devičanskog ulja jačina korelacione veze u rastvoru CCl_4 iznosila je -0,70, a u rastvoru heksana -0,74.

- Pri razmatranju biološki aktivnih komponenata jestivih ulja, sastav masnih kiselina i njihov sadržaj je od posebne važnosti. Osim što organizmu obezbeđuju najveće količine energije, pojedine masne kiseline imaju esencijalnu ulogu u normalnom funkcionisanju organizma, a mogu da deluju i protektivno kod raznih zdravstvenih poremećaja. U sastavu masnih kiselina tikvinog ulja, kako hladno presovanih tako i devičanskih, dominantne su četiri masne kiseline i to: palmitinska, stearinska, oleinska i linolna. Njihov ukupan sadržaj čini oko 99% svih masnih kiselina. Prosečan sadržaj zasićenih masnih kiselina je na nivou oko 15%, a nezasićenih oko 85%. Najzastupljenija je esencijalna linolna ω -6 masna kiselina koja je kod hladno presovanih ulja nađena u količini od 41,74 do 48,52%, a kod devičanskih od 41,07 do 54,88%.

- Po sadržaju ukupnih fosfolipida postoje izrazito velike i statističke značajne razlike između pojedinačnih uzoraka u grupi, kako hladno presovanih tako i devičanskih ulja. Kod hladno presovanih ulja srednja vrednost ukupnih fosfolipida iznosi $106,11 \pm 88,88$ mg/kg, međutim opseg variranja je izuzetno širok, kreće se od 32,94 do 270,12 mg/kg. Devičanska ulja imaju daleko veći sadržaj fosfolipida, njihova prosečna vrednost iznosi $3176,59 \pm 1464,72$ mg/kg, a pojedinačni rezultati se nalaze u opsegu od 910 do 5 997,14 mg/kg.

- Tokoferoli su posebno značajne bioaktivne komponente svih jestivih ulja, pa tako i ulja semena tikve. Pojedinačni uzorci kod obe grupe ulja po sadržaju ukupnih tokoferola se statistički značajno razlikuju. Njihova prosečna vrednost kod hladno presovanih ulja iznosi $525,81 \pm 59,50$ mg/kg, a kod devičanskih $725,97 \pm 176,87$ mg/kg. Bitno je, međutim, naglasiti da po sadržaju ukupnih tokoferola nije nađena statistički značajna razlika između hladno presovanih i devičanskih ulja.

- Budući da fenolna jedinjenja mogu ispoljavati snažne antioksidativne aktivnosti, upravo se proizvodi, u čijem se sastavu isti nalaze, često ispituju u tom pogledu pri sagledavanju nutritivne vrednosti. Statistički značajno znatno veći sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja nađen je kod devičanskih ulja i to na prosečnom nivou od $16,24 \pm 6,23$ mg/kg. Njihov sadržaj u hladno presovanim uljima je daleko manji, iznosi $4,77 \pm 1,4$ mg/kg.

- Rezultati određivanja antioksidativne aktivnosti prema stabilnim DPPH radikalima (na bazi spektrofotometrijske metode), izraženi kao vrednost IC_{50} , se kreću u relativno uskom intervalu, kako kod hladno presovanih, tako i devičanskih ulja. Interval pojedinačnih vrednosti je vrlo sličan, od $30,7 \pm 0,7$ do $45,9 \pm 0,3$ mg hladno presovanog ulja po mg DPPH radikala, odnosno, od $30,2 \pm 0,3$ do $45,6 \pm 0,9$ mg devičanskog ulja po mg DPPH radikala. Matematička obrada rezultata ukazuje na to da između pojedinačnih uzoraka postoje statistički značajne razlike, međutim, između vrste ulja na osnovu prosečnih vrednosti nema značajne razlike.

- Proces autooksidacije biljnih ulja je neizbežan i nastupiće polaganije ili brže zavisno od mnogobrojnih faktora koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju. Prema vrednosti Pbr, odnosno sadržaju primarnih produkata oksidacije, statistički značajne razlike između hladno presovanih i devičanskih ulja nisu evidentirane, međutim, može se zaključiti da se Pbr na nivou svih analiziranih uzoraka kreće u veoma širokom opsegu, od $0,99 \pm 0,01$ do $7,80 \pm 0,14$ mmol/kg. Analizirajući vrednosti anisidinskog broja u svim uzorcima je konstatovano prisustvo i sekundarnih neisparljivih produkata oksidacije. Ipak, njihov sadržaj je daleko manji u hladno presovanim uljima, od $0,10 \pm 0,02$ do $1,72 \pm 0,03$, u odnosu na devičanska, od $0,79 \pm 0,09$ do $5,97 \pm 0,15$. Različite vrednosti primarnih i sekundarnih proizvoda oksidacije ulja se jasno reflektuju i na oksidativnu vrednost. OV vrednost hladno presovanih ulja se kreće u rasponu od oko 3 do 8, a devičanskih od oko 3, pa do čak 20, što je dokaz da devičanska ulja mogu imati znatno veći sadržaj produkata reakcija oksidacije.

- Poznavanje oksidativne stabilnosti ili održivosti biljnih ulja je važno, kako bi se moglo unapred odrediti vreme za koje neće nastupiti bitne promene kvaliteta ulja. Rezultati indukcionog perioda su potvrdili veoma dobru oksidativnu stabilnost tikvinih ulja pri temperaturi od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Statistička analiza podataka u ovom slučaju ukazuje na značajne razlike oksidativne stabilnosti u odnosu na vrstu ulja, odnosno, na način njegovog dobijanja. Devičanska ulja u proseku imaju znatno duži indukcioni period, $21,85 \pm 4,32$ h, u odnosu na hladno ceđena, $15,53 \pm 0,93$ h. Objašnjenje za to je nađeno u sadržaju i sastavu bioaktivnih i nutritivnih sastojaka ulja, koji mogu znatno doprineti boljoj oksidativnoj stabilnosti.

- Termička obrada, odnosno, pečenje semena tikve neposredno pre presovanja bitno utiče na kvalitativna svojstva i održivost devičanskog ulja. Termička obrada mlevenog semena pri temperaturi u rasponu od 90 do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ i vremenu od 30 do 70 min pokazala je različit uticaj na određene parametre kvaliteta, ispoljavajući kako negativan, tako i pozitivan efekat.

Aroma. Termička obrada semena ima značajan uticaj na formiranje aromatskih svojstava ulja. Najbolji efekat na aromu se postiže kratkotrajnim delovanjem viših temperatura ili pečenjem semena pre presovanja pri nižim temperaturama ali duže vreme.

Kiselinski broj. Tokom termičke obrade, nezavisno od primenjenih uslova, sadržaj slobodnih masnih kiselina se permanentno povećava u ulju. U ovim istraživanjima Kbr sa $0,85 \pm 0,02$ se povećao na $1,60 \pm 0,08$ mgKOH/g.

Peroksidni broj. Uticaj termičke obrade na promenu Pbr je dvojak. Na početku procesa vrednost peroksidnog broja raste sa porastom temperature i vremena pečenja, a zatim ponovo opada. Pri visokim temperaturama i dužem vremenu obrade se ponovo dobijaju male vrednosti peroksidnog broja, budući da pri dužem delovanju visokih temperatura dolazi do razlaganja hidroperoksida i peroksida što se manifestuje smanjenjem peroksidnog broja. Pbr ulja u zavisnosti od primenjenih uslova termičke obrade se kretao od $1,90 \pm 0,07$ do $3,22 \pm 0,06$ mmol/kg.

Ukupni fosfolipidi. Povećanje temperature pečenja mlevenog semena pre presovanja znatno doprinosi povećanju sadržaja ukupnih fosfolipida u izdvojenom ulju. Povećanje sadržaja fosfolipida u odnosu na temperature pečenja u rasponu od 90 do 130 °C iznosilo je čak 443 %, pri čemu se njihov sadržaj kretao u rasponu od $0,104 \pm 0,001$ do $0,463 \pm 0,016$ %.

Ukupna fenolna jedinjenja. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se sa povećanjem temperature pri kojoj se tretira mleveno seme do 110 °C povećava sadržaj ukupnih fenola u ulju koje se dobija iz tog semena. Povećanje sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u odnosu na temperature pečenja u rasponu od 90 do 110 °C iznosilo je 87 %. Međutim, dalje povećanje temperature iznad 110 °C negativno utiče, odnosno dovodi do smanjenja sadržaja ukupnih fenolnih jedinjenja u ulju.

Sadržaj i sastav tokoferola. Termička obrada semena generalno pozitivno utiče, kako na povećanje sadržaja ukupnih tokoferola, tako i pojedinih izomera u izdvojenom ulju. Konstatovane su značajne promena sadržaja tokoferola, i to: povećanje ukupnih tokoferola za 64,03% (prosečan sadržaj je $30,30 \pm 3,36$ mg/100g), α -tokoferola za 84,96% (prosečan sadržaj je $5,12 \pm 0,29$ mg/100g), $\beta+\gamma$ -tokoferola za 73,59 % (prosečan sadržaj je $23,54 \pm 1,21$ mg/100g) i δ -tokoferola za 61,70% (prosečan sadržaj je $2,00 \pm 0,13$ mg/100g). U sastavu tokoferola najzastupljeniji izomeri su $\beta+\gamma$ -tokoferoli, pri čemu njihov prosečan udeo u sadržaju ukupnih tokoferola iznosi $76,01 \pm 1,82$ %.

Indukcioni period. Vrednosti indukcionog perioda pri uslovima Rancimat testa (određenih pri 120 °C) su se kretale od $6,49 \pm 0,06$ do $12,90 \pm 0,05$ h. Najduži indukциони period imalo je ulje dobijeno presovanjem semena koje je termički tretirano pri najvišoj temperaturi (130 °C). Na oksidativnu stabilnost ulja veoma povoljno utiče kako temperatura tako i dužina tretmana, pri čemu je znatno veći uticaj pokazala temperatura.

- U delu istraživanja vezanih za definisanje senzorskih svojstava i određivanje održivosti ulja izdvojenog postupkom hladnog presovanja osušenog semena tikve na pužnoj presi, ustanovljeno je da se najkvalitetnije ulje dobija pri prvom presovanju, budući da je aroma ulja najbolja, pri tom su kiselinski i peroksidni broj najmanji, a indukциони period najduži. Ovo se potvrdilo, kako pri presovanju samo semena golice, tako i pri presovanju golice sa dodatkom semena sa ljuskom. Promene najbitnijih pokazatelja u cilju određivanja održivosti ulja praćene su periodično u trajanju od 2 godine. U tom periodu došlo je do izvesnog pogoršanja senzorskog kvaliteta ulja, određenog porasta kiselinskog i peroksidnog broja, kao i do smanjenja indukcionog perioda. Međutim, bez obzira na intenzitet nastalih promena, ulja su odgovarala svim zakonskim normama kvaliteta i nakon dve godine čuvanja. Ipak, radi obezbeđenja vrhunskog kvaliteta za rok trajanja hladno presovanih ulja semena tikve golice može se preporučiti period do godinu dana.

LITERATURA

1. Al-Zuhair, H., Abd El Fattah A.A., Abd El Latif A.H. (1997). Efficacy of simvastatin and pumpkin-seed oil in the management of dietary-induced hypercholesterolemia, *Pharmacological Research*, 35: 403-408.
2. Anđelković, M., Van Camp J., Trawka A., Verhé R. (2010). Phenolic compounds and some quality parameters of pumpkin seed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112: 208-217.
3. AOCS (1983). Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists'. Flavor Panel Evaluation of Vegetable Oils, Cg 2-83, Champaign, IL.
4. AOCS (1986). Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists'. Phospholipids in Vegetable Oil, Ca 19-86, Champaign, IL.
5. Auroma, O.I. (1998). Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. *J Am Oil Chem Soc.* 75: 199-212.
6. Azzi, A., Gysin R., Kempna P., Ricciarelli R., Villacorta L., Zingg J.M., Zingg V. (2003). Regulation of gene and protein expression by vitamin E. *Free Radic Res.* 36: 30-35.
7. Ball, F.M.G. (2006). Vitamins in foods, Analysis, Bioavailability and Stability, Taylor & Francis, USA, 423-426.
8. Baglioni, V., Del Papa M. (1993). Implanto polifunzionale per la spremitura meccanica di frutti e semi oleosi. *Industrie Alimentari.* 32: 1079-1085.
9. Bas, D., Boyaci I.H. (2007). Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering.* 78 (3): 836-845.
10. Berenji, J. (1999). Proizvodnja i korišćenje uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.). 40. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 303–308, Palić.
11. Berenji, J. (2000). Uljana tikva i tikvino ulje, *Revija agronomska saznanja*, 12 (5): 14-15.
12. Berenji, J. (2010). Uljana tikva i njena proizvodnja. Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
13. Berénji, J., Karlovits Gy. (1995). Az olajtök és a tökmagolaj, I. rész. Az olajtök származása, rendszertana és alaktana. *Olaj Szappan Kozmetika.* 44: 54-59.
14. Blake, C.J. (2007). Committee on Food Nutrition / Fat Soluble Vitamins, *Journal of AOAC International*, 90 (1): 18B-21B.

15. Bezold, T.N., Loy B., Minocha S.C. (2003). Changes in the cellular content of polyamines in different tissues of seed and fruit of a normal and a hull-less seed variety of pumpkin during development, *Plant Sci.* 164: 743-752.
16. Bockish, M. (1998). *Fats and oils handbook*. AOCS Press. Champaign, Illinois, USA.
17. Bors, W., Heller W., Michel C., Saran M. (1990). Flavonoids as antioxidants: determination of radical scavenging efficiencies. *Methods in Enzymology*. 186: 343-355.
18. Boscou, D. (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*. 17: 505-512.
19. Brigelius-Flohé, R., Traber M.G. (1999). Vitamin E: Function and metabolism. *FASEB Journal* 13 (10):1145-1155.
20. British standard (1977). *British standard method of analysis of fats and fatty oils*. Determination of carotene in vegetable oils, British Standard Illustration, London.
21. Bücher, H. (1989). *Useful plants of neotropical origin and their wild relatives*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (Germany).
22. Caili, F.U., Huan S., Quanhong L. (2006). A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin. *Plant Foods for Human Nutrition*. 61: 73-80.
23. Cheikh-Rouhou, S., Besbes S., hentati B., Blecker C., Deroanne C., Attia H. (2007). *Nigella sativa* L.: Chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. *Food Chemistry* 101: 673-681.
24. Choe, E. (2008). Effects and mechanisms of minor compounds in oil on lipid oxidation. In *Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology*, Ed. Akoh C.C., and Min D.B. Third edition, Boca Raton, Fl., pp. 449-511.
25. Choe, E., Min D.B. (2006a). Chemistry and reactive oxygen species in foods. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 41: 1-22.
26. Choe, E., Min D.B. (2006b). Mechanism and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5: 169-186.
27. 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.
28. Clark, P.K., Snyder H.E. (1991). Effect of moisture and temperature on the phosphorus content of crude soybean oil extracted from fine flour. *J Am Oil Chem Soc* 68: 814-817.
29. Codex (2005). *Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex standards for named vegetable oils*, Codex-STAN 210.

30. Connor, W. E. (2000). Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *Am J Clin Nutr.* 71 (suppl.): 171S-5S.
31. Conjić, J. (2004). Uticaj starosti semena suncokreta na kvalitet hladno ceđenog ulja. Diplomski rad. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.
32. Ćurić, Đ. (2005). Održivost hladno presovanog ulja suncokreta. Diplomski rad. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
33. De Greyt, W., Kellens M. (2000). Refining practice. In *Edible oil processing*. Ed by: W. Hamm and R.J. Hamilton. Sheffield Academic Press Ltd., England, pp. 79-127.
34. Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Empfehlungen für die Nährstoffzufuhr. DGE e.V., Frankfurt (Germany), 1991.
35. Dimić E., Turkulov J. (2000). Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
36. Dimić E., Turkulov J., Kuč R., Stefanović S., Vukša V. (1977). Jestiva nerafinisana ulja na našem tržištu. 38. savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica. Zbornik radova, pp. 15-22, Budva, 1997.
37. Dimić, E. (2000). Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja. *Acta Periodica Technologica.* 31A:165-174.
38. Dimić, E. (2005). Hladno ceđena ulja, Monografija, Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
39. Dimić, E., Romanić R. (2004). Analiza kvaliteta maslinovog i hladno ceđenog suncokretovog ulja oleinskog tipa. *Uljarstvo.* 35 (3-4): 17-26.
40. Dimić, E., Romanić R., Jovanović D., Pajin B. (2006). Quality of raw and thermal treated kernel of proteic sunflowerseed. 4th International Eco-conference: Safe Food, Proceedings II. pp. 363-368. Novi Sad, Serbia.
41. Dimić, E., Dimić V., Romanić R. (2003). A csigaprési tökmagolaj technológiája és minősége. *Olaj Szappan Kozmetika.* 52: 93-96.
42. Dimić, E., Radoičić J., Lazić V., Vukša V. (2002). Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – problemi i perspektive. Eko-konferencija: Zdravstveno-bezbedna hrana, Tematski zbornik II, pp. 153-158, Novi Sad.
43. Dimić, E., Romanić R., Peričin D., Panić B. (2006). Ispitivanje mogućnosti valorizacije nusproizvoda prerade semena uljane tikve golice. *Uljarstvo.* 37 (3-4): 29-36.
44. Dimić, E., Vujasinović V., Romanić R., Berenji J. (2008). Održivost hladno presovanog ulja semena tikve golice *Cucurbita pepo* L. *Uljarstvo.* 39 (1-2): 17-25.

45. Dimić, E., Vukša V., Dimić V. (2003). Savremeni pravci razvoja tehnologije jestivih ulja, Zbornik radova, Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 38: 223-235.
46. Diraman, H., Dibeklioğlu H. (2009). Characterization of Turkish virgin olive oils produced from early harvest olives. *J Am Oil Chem Soc.* 86: 663-674.
47. El-Adawy T.A., Taha K.M. (2001). Characteristics and composition of different seed oils and flours. *Food Chemistry.* 74: 47-54.
48. Elmadfa, I., Wagner K. H. (1997). Vitamin E und Haltbarkeit von Pflanzenölen. *Fett/Lipid.* 99: 234-238.
49. Espin, J.C., Soler-Rivas C., Wichers H.J. (2000). Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oils fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. *J. Agric. Food Chem.* 48: 648-656.
50. Esuoso, K., Lutz H., Kutubuddin M., Bayer E. (1998). Chemical composition and potential of some underutilized tropical biomass: fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis*). *Food Chemistry.* 61 (4): 487-492.
51. Erickson, M. (2008). Chemistry and function of phospholipids. In Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology, Ed. Akoh C.C., and Min D.B. Third edition, Boca Raton, Fl., pp. 39-61.
52. Filajdić, M., Ritz M., Vojnović M. (1988). Senzorska analiza lipidnih namirnica. *Uljarstvo.* 25 (2): 140-143.
53. Fils, J.M. (2000). The production of oils. In: Edible oil processing. Ed by: W. Hamm and R.J. Hamilton. Sheffield Academic Press Ltd., England, pp. 47-78.
54. Firestone, D., Fedeli E., Emmons E.W. (1996). Olive oil. In: Bailey's industrial oil and fat products. Ed Y.H. Hui, Volume 2, Edible oils and fat products: Oils and oil seeds, Fifth edition, pp. 241-269, John Wiley & Sons, Inc., New York.
55. Frankel, E.N. (1999). Antioxidants and hydroperoxides: from soybean oil to red wine. *INFORM.* 10: 889-896.
56. Fruhwirt 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. *Eur J Lipid Sci Technol.* 105: 266-274.
57. Fruhwirt, G.O., Hermetter A. (2007). Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: Components and biological activities. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109: 1128-1140.
58. Fruhwirt, G.O., Hermetter, A. (2008). Production technology and characteristics of Styrian pumpkin seed oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 637-644.

59. Glew, R. H., Glew, R. S., Chuang L.-T., Huang Y.-S., Millson M., Constans D., Vanderjagt D. J. (2006). Amino acid, mineral and fatty acid content of pumpkin seeds (*Cucurbita spp*) and *Cyperus esculentus* nuts in the Republic of Niger. *Plant Foods for Human Nutrition*. 61: 51-56.
60. Gómez-Alonso, S., Mancebo-Campos V., Salvador M. D., Fregapane G. (2007). Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chemistry*. 100: 36-42.
61. Gordon, M. (2001a). The development of oxidative rancidity in foods. In *Antioxidants in food*. Ed. by: Pokorny J., Yanishlieva N., Gordon M. CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, pp. 7-21.
62. Gordon, M. (2001b). Measuring antioxidant activity. In *Antioxidants in food*. Ed. by: Pokorny J., Yanishlieva N., Gordon M. CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, pp. 71-84.
63. Gray, J.I. (1978). Measurement of lipid oxidation: A review. *J Am Oil Chem Soc*. 55: 539-546.
64. Grebenščikov, I. (1950). Zur kenntnis der Kürbisart *Cucurbita pepo* L. nebst einigen Angaben über Ölkürbis, *Zühter*, 20: 194-207.
65. Đilas, S., Milić B., Čanadanović-Brunet J. (2002). Uticaj međuproizvoda Maillardove reakcije na oksidaciju suncokretovog ulja. *Uljarstvo*. 33 (1-2): 5-8.
66. Hadživuković, S. (1991). Statistički metodi. Drugo prošireno izdanje, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
67. Haiyan, Z., Bedgood Jr. D.R., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. *Food Chem*. 100: 1544-1551.
68. Hancock, J.N.S. (1995). A look at processing specialty oils. *INFORM*. 6: 812-817.
69. Harvath, S., Bedo Z. (1988). Another possibility in treatment of hyperlipidemia with peponen of natural active substance. *Mediflora*. 89: 7-8.
70. Haumann, F.B. (1997). Mechanical extraction. Capitalizing on solvent-free processing. *INFORM*. 8:165-174.
71. Hsu, S. Y., Yu S. H. (2002). Comparisons on 11 plant oil fat substitutes for low-fat kung-wans. *Journal of Food Engineering*. 51: 215-220.
72. Idouraine, A., Kohlhepp E.A., Weber C.W., Warid W.A., Martinez-Tellez J.J. (1996). Nutrient constituents from eight lines of naked squash (*Cucurbita pepo* L.). *J Agric Food Chem*. 44: 721-724.

73. Innis, S. M. (1996). Essential dietary lipids. In: E. E. Ziegler and L. J. Filer jr. (Eds.) *Present knowledge in nutrition*. ILSI Press, Washington DC, USA, pp. 58-66.
74. ISO (1990). Animal and vegetable fats and oils – Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 5508.
75. ISO (1992). Sensory analyses – Vocabulary. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 5492.
76. ISO (1996). Animal and vegetable fats and oils - Determination of oxidative stability (Accelerated oxidation test). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 6886.
77. ISO (2000a). Metoda pripreme metil-estara masnih kiselina, ISO 5509: 2000 International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 5509.
78. ISO (2000b). Animal and vegetable fats and oils - Determination of acidity, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 660.
79. ISO (2001). Animal and vegetable fats and oils - Determination of peroxide value, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 3960.
80. ISO (2006). Animal and vegetable fats and oils - Determination of anisidine value. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, No 6885.
81. Janick, J., Paris H. (2006). The cucurbit images (1515-15-18) of the Villa Farnesina, Rome. *Ann. Bot.* 97: 165-176.
82. Johnson, I.T. (2001). Antioxidants and antitumour properties. In: *Antioxidants in food, Practical applications*. Ed. by J. Pokorny, N. Yanishlieva and M. Gordon, pp. 101-123. Woodhead Publishing Ltd. England.
83. Kalt, W. (2005). Effects of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. *J. Food Sci.*, 70 (1): R11-R19.
84. Kamal-Eldin, A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108: 1051-1061.
85. Kamal-Eldin, A., Appelqvist L-A. (1996). The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*. 31: 671-701.
86. Karlović, Đ., Andrić N. (1996). Kontrola kvaliteta semena uljarica. Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, pp. 58-65, Beograd.
87. Karlović, Đ., Berenji J., Recseg K., Kővári K. (2001). Savremeni pristup uljanoj tikvi (*Cucurbita pepo* L.) sa posebnim osvrtom na tikvino ulje (*Oleum cucurbitae*). 42.

- Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 177–182, Herceg Novi.
88. Karlović, Đ., Turkulov J., Dimić E., (1990). Uticaj sadržaja primesa i ljuske na kvalitet i održivost sirovog ulja suncokreta, Savetovanje o unapređenju uljarstva Jugoslavije, Zbornik radova, pp. 198-209, Herceg Novi.
89. Karlović, Đ., Turkulov J., Dimić E., Mezei I., Hartig E., Manojlović Z. (1997). A napraforgó idegenanyag és héjtartalmának hatása a nyersolaj minőségére és tartósságára. *Olaj Szappan Kozmetika*. 46 (5): 184-189.
90. Karlović, Đ., Turkulov J., Gavrilović M. (1992). Kvarenje ulja i masti u konditorskim proizvodima i testovi za određivanje održivosti (I deo). *Žito-hleb*. 19: 69-74.
91. Kiss B. (2006). Növényolajgyártás. In: *Olajnövények, növényolajgyártás*. Ed. by Kiss Béla, pp. 103-242, Mezőgazda kiadó, Budapest.
92. Kreft, S., Kreft M. (2007). Physicochemical and physiological basis of dichromatic colour. *Naturwissenschaften*. 94: 935-939.
93. Kreft, I., Stibilj V., Trkov Z. (2002). Iodine and selenium contents in pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) oil and oil-cake. *Eur Food Res Technol*. 215: 279-281.
94. Kroon, P., Williamson G. (2005). Polyphenols: Dietary components with established benefits to health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 85: 1239-1240.
95. Lankmayr, E., Mocak J., Serdt K., Balla B., Wenzl T., Bandoniene D., Gfrerer M., Wagner S. (2004). Chemometrical classification of pumpkin seed oils using UV-Vis, NIR and FTIR spectra. *J. Biochem. Biophys. Methods*. 61: 95-106.
96. Latta, S. (1991). Gourmet oils in the 1990s. *INFORM*. 2: 98-113.
97. Léder, I., Molnár A. (1993). A nagy tápértékű olajtökmag-présmaradék hasznosítási lehetősége. *Gabonaipar*. 40: 17-18.
98. Lee, Y.C., Kim I.H., Chang J., Rhee Y.K., Oh H.I., Park H.K. (2004). Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared with expeller from safflower seeds roasted at different temperatures. *J Food Sci*. 69: FCT33-FCT38
99. Lelley T., Loy B., Murkovic M. (2009). Hull-less oil seed pumpkin. In *Oil Crops, Handbook of plant breeding 4*, Eds. J. Vollmann and I. Rajcan. Springer Science + Business Media, LLC, pp. 469-492.
100. Lepšanović, L., Lepšanović Lj. (2000). *Klinička lipidologija*. Savremena administracija, Beograd.
101. Lepšanović, Lj. (1992). Slobodni radikali, lipidni peroksidi i ateroskleroza. *Bilten odbora za lipide*. 1: 9-12.

102. Lepšanović, Lj., Đerić M. (1992). *Lipidni peroksidi i njihova uloga u organizmu*. Metabolizam lipoproteina i njegovi poremećaji. Urednik: L. Lepšanović, pp. 31-34. Hemofarm, Vršac.
103. Lončar, E., Malbaša R., Peričin D., Kolarov Lj. (2008). Promena sastava nekih fenolnih jedinjenja semena uljane tikve golice tokom procesa pečenja. 49. savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica. Zbornik radova, pp. 151-156, Herceg Novi.
104. Lončar, E., Malbaša R., Peričin D., Kolarov Lj. (2007). Uticaj mikrotalasnog tretmana na sadržaj fenolnih komponenata semena uljane tikve golice. 48. savetovanje: Proizvodnja i prerada uljarica. Zbornik radova, pp. 135-140, Herceg Novi.
105. Loy, J.B. (2000). Seed development in *Cucurbita pepo*: An overview with emphasis on hull-less seeded genotypes of pumpkin. *Cucurbit Genet Coop Rep.* 23: 89-95.
106. Loy, J.B. (2004). Morpho-physiological aspects of productivity and quality in squash and pumpkins (*Cucurbita* spp). *Crit Rew Plant Sci.* 23: 337-363.
107. MacDougall, D.B. (1988). Colour vision and appearance measurement. U *Sensory analysis of food*, 2nd Edition, Ed. J.R. Piggot, Elsevier, London.
108. Mansour, E.H., Dworshak E., Peredi J., Lugasi A. (1993a). Evaluation of pumpkin seed (*C. pepo* L., Kákai) as a new source of protein. *Acta Alim Hung.* 22: 3-13.
109. Mansour, E.H., Dworshak E., Gasi A., Barna E., Gergely A. (1993b). Nutritive value of pumpkin (*Cucurbita pepo* Kakai 35) seed products. *J Agric Food Chem.* 61: 73-78.
110. Marković, P. (1988). Razvoj uljarstva u Jugoslaviji. Poslovna zajednica proizvođača biljnih ulja i masti Jugoslavije, Beograd.
111. Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004). Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *J Am Oil Chem Soc.* 81: 577-583.
112. Martinez, M., Maestri D. (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 1183-1189.
113. 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-Lipid.*, 100 (2): 51-56.
114. Matthäus, B. (2008). Virgin oils – The return of a long known product, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 595-596.
115. Matthäus, B., Brühl L. (2008). Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption? *Eur J Lipid Sci Technol.* 110: 611-617.

116. Matthäus, B., Spener F. (2008). What we know and what we should know about virgin oils – a general introduction. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 597-601.
117. Melgosa, M., Huertas R., Hita E., Roa J. M., Heredia F. J., Alba J., Moyano M. J. (2004). Proposal of a uniform color scale for virgin olive oils. *J Am Oil Chem Soc.* 81 (4): 323-329.
118. Murkovic, M., Hildebrand A., Winkler J., Pfannhauser W. (1996). Variability of vitamin E content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.). *Z LebensmUnters Forsch.* 202: 275-278.
119. Murkovic, M., Hillebrand A., Winkler J., Leitner E., Pfannhauser W. (1996). Variability of fatty acid content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.). *Z. Lebensm Unters Forsch.* 203: 216-219.
120. Murkovic, M., Winkler J., Pfannhauser W. (1999). Improvement of the quality of pumpkin seed (*Cucurbita pepo* L.) by use of cluster analysis. *Acta Hort.* 492: 41-46.
121. Murkovic, M., Pfannhauser W. (2000). Stability of pumpkin seed oil. *Eur J Lipid Sci Technol.* 102: 607-611.
122. Murkovic, M., Piironen V., Lampi A.M., 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 Chem.* 84: 359-365.
123. Neđeral Nakić, S., Rade D., Škevin D., Štrucelj D., Mokrovčak Z., Bartolić M. (2006). Chemical characteristics of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L. *Eur J Lipid Sci Technol.* 108: 936-943.
124. 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.
125. Oils and fats, Manual (1996). Editor: A. Karleskind, Volumen I, Intercept Ltd., Andover, Hampshire, UK.
126. Oomah, D.B, Liang J., Godfrey D., Mazza G. (1998). Microwave heating of grapeseed: Effect on oil quality. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4017-4021.
127. Ostlund, R.E., Lin X. (2006). Regulation of cholesterol absorption by phytosterols. *Curr Atherosc Rep.* 8: 487-491.
128. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov J. (1980). Tehnologija ulja i masti I deo. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
129. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov J., Karlović Đ. (1980). Quality of sunflower oil bleached during deodorization. *J Am Oil Chem Soc.* 57 (9): 323-325.

130. Oštrić-Matijašević, B., Turkulov J., Karlović Đ., Radenković V. (1982). Application of the fluorescent light test and some other methods for determination of the stability of different edible oils. *Fette Seifen Anstrichmittel*. 84: 101-105.
131. Panfilis, F., Toschi G., Lercker G. (1998). Quality control for cold-pressed oils. *INFORM*. 9: 212-221.
132. Papović, M., (2005). Ispitivanje nutritivne vrednosti i održivosti ulja semena lana. Diplomski rad. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
133. Pardo, J.E., Fernández E., Rubio M., Alvarruiz A., Alonso G.L. (2009). Characterization of grape seed oil from different grape varieties (*Vitis vinifera*). *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111: 188-193.
134. Parker, T. D., Adams D. A., Zhou K., Harris M., Yu L. (2003). Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *Journal of Food Science*. 68 (4): 1240-1243.
135. 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. *J Am Oil Chem Soc*. 83: 847-854.
136. Patterson, H.B.W. (1989). Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal. Elsevier Science Publishers, England.
137. Paquot, C., Mercier J., Lefort D., Mathieu A., Perron R. (1967). Metode analize lipida, pp. 175-179. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd.
138. Perédi, J., Balogh T. (2005). A tökmagolaj és nyersanyagai. *Olaj Szappan Kozmetika* 54: 131-135.
139. Peričin, D., Krimer V., Trivić S., Radulović Lj. (2009). The distribution of phenolic acids in pumpkin's hull-less seed, skin, oil cake meals, dehulled kernel and hull. *Food Chem*. 113: 450-456.
140. Pićurić-Jovanović K., Milovanović M. (2005). Autoksidacija lipida i prirodni antioksidanti flore Srbije, pp. 62-66, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun.
141. PGI - Protected Geographical Indication of the European Commission (2007); „Steirisches Kürbiskernöl“. http://ec.europa.eu/agriculture/qual/en/au_en.htm
142. Pokorny, J., Dobiašova S., Davidek J. (1985). Repeatability of the determination of oxidative stability of vegetable oils using the Schaal test, SCIENTIFIC PAPERS of the Prague Institute of Chemical Technology. E 58 Food. pp. 163-173.

143. Popović, M., Peričin D., Kaurinović B., Trivić S., Dimić E. (2006). Antiradikalni kapacitet tikvinog i maslinovog ulja. 47. savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 183-190, Herceg Novi.
144. Postle, A. D. (2009). Phospholipid lipidomics in health and disease. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111: 2-13.
145. Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestivo biljno ulje i masti, margarin i druge masne namaze, majonez i srodne proizvode. *Službeni list Srbije i Crne Gore* br. 23/2006.
146. Pribiš, V. (1980). Mogućnost određivanja boje mesa. Specijalistički rad. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
147. Rac, M. (1964). Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja i masti, Beograd.
148. Radovanović, R., Popov-Raljić J. (2000-2001). Senzorna analiza prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun.
149. Raß M., Schein C., Matthäus B (2008). Virgin sunflower oil, *Eur J Lipid Sci Technol.* 110: 618-624.
150. Reische, D.W., Lillard D.A., Eitenmiller, R.R., (2008). Antioxidants. In Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology, Ed. Akoh C.C., and Min D.B. Third edition, Boca Raton, Fl., pp. 409-433.
151. Rodriguez-Amaya, D. B. (2003). Food carotenoids: Analysis, composition, and alterations during storage and processing of foods. In Modern aspects of nutrition. Present knowledge and future perspectives. Eds. Elmadfa I., Anklam E., König J.S. Forum Nutr. Basel, Karger, vol. 56, pp. 35-37.
152. Romanić, R., Dimić E., Vujasinović V., Novaković I. (2009a). A hidegen sajtolt vagy a szűz héjnélküli tökmagolaj az igazi? *Olaj Szappan Kozmetika.* 58: 8-11.
153. Romanić, R. (2004). Promene kvaliteta i nutritivne vrednosti jestivih rafiniranih ulja suncokreta tokom čuvanja. Diplomski rad. Univerzitet u Novom Sadu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
154. Romanić R., Dimić E., Lazić V., Vujasinović V. (2009b). Oxidative stability and tocopherol content of refined sunflower oil during long-term storage in different commercial packagings. *Acta Alimentaria.* 38 (3): 319-327.

155. Ryan, E., Galvin K., O’Conor T.P., Maguire A.R., O’Brien N.M. (2007). Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes. *Plant Foods Hum Nutr.* 62: 85-91.
156. Sabadoš, V., Berenji J., Martinov M. (2003). Analiza rezultata proizvodnje uljane tikve-golice na području Sombora u 2002. godini, Zbornik radova i referata, XXXVII Seminar agronoma, Naučni Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.
157. Sabadoš, V., Berenji J., Sekulić O. (2004). Rezultati ispitivanja sorti i hibrida uljane tikve, 45. Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, pp. 155–166, Petrovac na moru.
158. Sabo, A., Berenji J., Stojkov J., Bogdanović J. (1999). Pharmacodynamic effect of pumpkin seed oil (*Oleum cucurbitae pepo*) in patients with adenoma prostate, 2nd European Congress of Pharmacology. Book of abstracts. p. 130, Budapest.
159. Sandmaier, D. (1990). Fast methods for the determination of the oxidation stability and the activity of antioxidants. *Uljarstvo*, 27 (1-2): 3-11.
160. Sanjur, O.I., Piperno D.R., Andres T.C. Wessel-Beaver L. (2002). Phylogenetic relationships among domesticated and wild species of *Cucurbita* (Cucurbitaceae) inferred from a mitochondrial gene: Implications for crop plant evolution and areas of origin. *Proc Nat Acad Sci USA.* 99: 535-540.
161. Schaich, K. M. (2005). Lipid Oxidation: Theoretical Aspects. In Bailey’s Industrial oil and fat products. Ed. by Fereidoon Shahidi. Sixth Edition, Volume 1, Edible oil and fat products: Chemistry, properties and health effects, pp. 269-355. Wiley and Sons, New Jersey.
162. Schilcher, G. (1986). *Cucurbita* species. *Z. Phytother.* 7: 19-25.
163. Schilcher, H. (1997). Phytopharmaka zur Therapie der benignen Prostatahyperplasie. *Phytotherapie.* 19: 16-23.
164. Schilcher, H. (1998). Herbal drugs in the treatment of benign prostatic hyperplasia. In: Phytomedicines of Europe – Chemistry and Biological Activity. ACS Symposium Series 691. Ed. by: L.D. Lawson and R. Bauer. pp. 62-73. American Chemical Society. Washington DC.
165. Schoefs, B. (2001). Analysis of pigments in pumpkin-seed oil. *Lebensm Biotechnol.* 18: 8-10.
166. Schuster, W., Zipse W., Marquard R. (1983). Der Einfluß von Genotyp und Anbauort auf verschiedene Inhaltsstoffe von Samen der Ölkürbis (*Cucurbita pepo* L.). *Fette Seifen Anstrichmittel.* 85: 56-64.

167. Sears, F. W. (1963). *Optika*. Naučna knjiga, Beograd.
168. Shahidi, F., Shukla V.K.S. (1996). Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *INFORM*. 7: 1227-1232.
169. Shahidi, F., Zhong Y. (2005). Lipid Oxidation: Measurement methods. In Bailey's Industrial oil and fat products, Ed. by: Fereidoon Shahidi. Sixth Edition, Volume 1, Edible oil and fat products: Chemistry, properties and health effects, pp. 357-385. Wiley and Sons, New Jersey.
170. Shimoda M., Nakada Y., Nakashima M., Osajima Y. (1997). Quantitative comparison of volatile flavor compounds in deep-roasted and light-roasted sesame seed oil. *J Agric Food Chem* 45: 3193–3196.
171. Shukla, V.K.S. (2003). A designed oil for better health. *INFORM*. 14: 340-341.
172. Shukla, V.K.S., Wanasundara P.K.J.P.D., Shahidi F. (1997). Natural antioxidants from oilseeds. In Natural antioxidants: chemistry, health effects, and application, Ed. Shahidi F., AOCS Press, IL.
173. Siegmund, B., 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 Chem*. 84: 367-374.
174. Siger A., Nogala-Kalucka M, Lampart-Szczapa E. (2008). The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. *Journal of Food Lipids*. 15: 137-149.
175. Simopoulos, A. P. (2002). The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomed Pharmacother*. 56: 365-379.
176. Slepčev, O., Oksidativna stabilnost masti tokom procesa prženja u zavisnosti od sastava. Diplomski rad. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2000.
177. Stevenson, D.G., Eller F.J., Wang L., Jane J-L., Wang T., Inglett G.E. (2007). Oil and tocopherol content and compisition of pumpkin seed oil in 12 cultivars. *J Agric Food Chem*. 55: 4005-4013.
178. Suturović, Z.J., Marjanović M.J. (1998). Chronopotentiometric study of tocopherols in vegetable oils. *Electroanalysis*. 11: 207-209.
179. Szabó, L., Domokos J., Kiss B. (2006). Az olajnövények. In: Olajnövények, növényolajgyártás. Ed. by Kiss Béla, pp. 45-47, Mezőgazda kiadó, Budapest.

180. Štrucelj, D. (1981). Prilog poznavanju lipidnih i proteinskih sastojaka bundevinih koštica i promjena nastalih pri preradi, Doktorska disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
181. Teppner, H. (2000). *Cucurbita pepo* (Cucurbitaceae) – history, seed coat types, thin coated seeds and their genetics. *Phyton*. 40: 1-42.
182. 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.
183. Tucker, J.M, Townsend D.M. (2005). Alpha-tocopherol: roles in prevention and therapy of human disease. *Biomed Pharmacother*. 59: 380-387.
184. Turkulov, J., Dimić E., Karlović Đ., Vukša V. (1998). Effect of hydrothermal treatment on the quality of nonrefined edible sunflower oil. In: Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues, Editors: S.S. Koseoglu, K.C. Rhee and R.F Wilson, pp. 185-187. AOCS Press. Champaign, Illinois.
185. Turkulov, J., (1989). Dobijanje i prerada suncokretovog ulja. U monografiji: Suncokret. Urednik: D. Škorić, pp. 549-613, Nolit, Beograd.
186. Veldsink, J.W., Muuse B.G., Meijer M.M.T., Cuperus F.P., van de Sande R.L.K.M., van Putte K.P.A.M. (1999). Heat pretreatment of oilseeds: Effect on oil quality, *Fett/Lipid* 7: 244-248.
187. Vidrih, R., Vidaković S., Abramović H. (2010). Biochemical parameters and oxidative resistance to thermal treatment of refined and unrefined vegetable edible oils. *Czech J. Food Sci*. 28: 376-384.
188. Virgili, F., Scaccini C., Packer L., Rimbach G. (2001). Cardiovascular disease and nutritional phenolics. In: Antioxidants in food, Practical applications. Ed. by J. Pokorny, N. Yanishlieva and M. Gordon, pp. 87-99. Woodhead Publishing Ltd., England.
189. Vital - 140 godina. Razvoj industrije ulja u Vrbasu od 1855. do 1995. godine. Urednik: M. Aleksić, Vital, Vrbas, 1995.
190. Vasconcellos, J. A., Berry J. W., Weber C. W., Bemis W.P, Scheerens J.C. (1980). The properties of *Cucurbita foetidissima* seed oil. *J Am Oil Chem Soc*. 57 (9): 310-313.
191. Vogel, P. (1977). Studies of pumpkin seed. *Fette Seifen Anstrichmittel*. 80: 315-317.
192. Vukša, V., Dimić E., Dimić V. (2003). Characteristics of cold pressed pumpkin seed oil, 9th Symposium: Vitamins and Additives in Nutrition of Man and Animal. Proceedings. pp. 493-496. Jena/ Thüringen.

193. Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi F. (2005). Antioxidants: Science, Technology and Applications. In Bailey's Industrial oil and fat products, Ed. by: Fereidoon Shahidi. Sixth Edition, Volume 1, Edible oil and fat products: Chemistry, properties and health effects, pp. 431-489. Wiley and Sons, New Jersey.
194. Watkins, A., Li Y., Hennig B., Toborek M.(2005). Dietary lipids and health. In: Bailey's Industrial oil and fat products. Ed. by: Fereidoon Shahidi. Sixth Edition, Volume 1, Edible oil and fat products: Chemistry, properties and health effects, pp. 577-606. Wiley and Sons, New Jersey.
195. Whitaker, T.W., Bemis W.P. (1975). Origin and evolution of the cultivated *Cucurbita*. *Bull Torrey Botanical Club*. 102: 362-368.
196. Wijesundera, C., Ceccato C., Fagan P., Shen Z. (2008). Seed roasting improves the oxidative stability of canola (*B. napus*) and mustard (*B. juncea*) seed oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 110: 360–367.
197. Wilner, T., Jeß U., Weber K. (1997). Einfluß der Proceßparameter auf die Tocopherolbilanz bei der Gewinnung von pflanzlichen Ölen. *Fett/Lipid*. 99: 138-147.
198. Yagi, K. (1987). Lipid peroxides and human diseases. *Chem Phys Lipid*. 45: 337-351.
199. Yanishlieva-Maslarova, N.V. (2001). Inhibiting oxidation. In Antioxidants in food. Ed. by: Pokorny J., Yanishlieva N., Gordon M., pp. 22-70. CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.
200. Yoshida, H., Hirakawa Y., Tomiyama Y., Mizushina Y. (2003). Effects of microwave treatment on the oxidative stability of peanut (*Arachis hypogaea*) oils and the molecular species of their triacylglycerols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 105: 351-358.
201. Yoshida, H., Hirakawa Y., Abe S., Mizushina Y. (2002). The content of tocopherols and oxidative quality of oils prepared from sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds roasted in a microwave oven. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 104: 116-122.
202. Yoshida, H., Takagi S. (1997). Effect of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesam (*Sesamum indicum*) oil. *J. Sci. Food Agric*. 75: 19-26.
203. Yoshida, H., Tomiyama Y., Hirakawa Y., Mizushina Y. (2006). Microwave roasting effects on the oxidative stability of oils and molecular species of triacylglycerols in the kernels of pumpkin (*Cucurbita* spp.) seeds. *J. Food Compos. Analys*. 19: 330-339.
204. Yoshida, H., Tomiyama, Y., Kita, S., Mizushina, Y. (2005). Roasting effects on distribution of triacylglycerols and phospholipids in the kernels of pumpkin (*Cucurbita* spp.) seeds. *J. Sci. Food Agric*. 85: 2061-2066.

205. Younis, Y.M.H., Ghirmay S., Al-Shihry S.S. (2000). African *Cucurbita pepo* L.: properties of seed and variability in fatty acid composition of seed oil. *Phytochemistry*. 54: 71-75.

www.ifvcns.co.rs

www.reinartzpressen.com

www.lesnik-slo.com

**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 Vesna B. Vujasinović, dipl. inž. tehnologije
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Dr Sonja Đilas, redovni profesor Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu
Naslov rada: NR	UTICAJ TERMIČKE OBRADJE NA NUTRITIVNU VREDNOST I OKSIDATIVNU STABILNOST ULJA SEMENA ULJANE TIKVE GOLICE <i>Cucurbita pepo</i> L.
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: 164 Literaturnih citata: 205 Tabela: 49 Slika: 45 Priloga: -

Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo, primenjene i inženjerske hemije
Naučna disciplina: ND	Hemija hrane
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Ulje semena tikve, nutritivna vrednost, oksidativna stabilnost, termička obrada, hladno presovanje
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>Jedno od specijalnih jestivih ulja koje se proizvodi isključivo mehaničkim postupkom i koje se može uvrstiti u grupu funkcionalnih prehrambenih proizvoda je ulje semena tikve. Ovo ulje je veoma atraktivno za potrošače, pre svega zbog svoje karakteristične arome, visoke nutritivne vrednosti i dokazanog blagotvornog delovanja na zdravlje.</p> <p>Cilj istraživanja u okviru ove teze je bio da se izvrši karakterizacija senzorsko-nutritivnog kvaliteta i oksidativne stabilnosti hladno presovanih i devičanskih ulja tikve sa tržišta, ispita uticaj termičke obrade semena na kvalitet, nutritivnu vrednost i održivost devičanskog tikvinog ulja i da se definišu senzorska svojstva i održivost hladno presovanog ulja semena tikve.</p> <p>U cilju karakterizacije ulja ispitivanja su sprovedena na većem broju uzoraka hladno presovanih i devičanskih ulja semena tikve nabavljenih neposredno, slučajnim izborom sa domaćeg i inostranog tržišta. Definisana su osnovna svojstva i najbitnije kvalitativne razlike između ove dve kategorije ulja proizvedenih različitom tehnologijom. Iako se proizvode iz iste sirovine tikvina ulja se međusobno bitno razlikuju po brojnim kvalitativnim, a naročito senzorskim svojstvima (ukus, miris, aroma i boja) što može da stvori zabune kod potrošača.</p> <p>Ispitivanjima uticaja različite termičke obrade semena utvrđeno je da proces pečenja mlevenog materijala neposredno pre presovanja bitno utiče na kvalitativna svojstva i održivost devičanskog ulja. Termička obrada mlevenog semena pri temperaturi u interval od 90 do 130 °C i vremenu od 30 do 70 min pokazala je različit uticaj na senzorski kvalitet, sadržaj bioaktivnih komponenata i oksidativnu stabilnost ulja ispoljavajući kako negativan, tako i pozitivan efekat.</p> <p>U delu istraživanja vezanih za definisanje senzorskih svojstava i određivanje održivosti ulja izdvojenog postupkom hladnog presovanja osušenog semena tikve na pužnoj presi, ustanovljeno je da se najkvalitetnije ulje dobije pri prvom presovanju, budući da je aroma ulja najbolja, pri tom su kiselinski i peroksidni broj najmanji, a indukcion period</p>

	<p>najduži. Ovo se potvrdilo, kako pri presovanju samo semena golice, tako i pri presovanju golice sa dodatkom semena sa ljuskom. Promene najbitnijih pokazatelja u cilju određivanja održivosti ulja praćene su periodično u trajanju od 2 godine. U tom periodu došlo je do izvesnog pogoršanja senzorskog kvaliteta ulja, određenog porasta kiselinskog i peroksidnog broja, kao i do smanjenja indukcionog perioda. Međutim, bez obzira na intenzitet nastalih promena, ulja su odgovarala svim zakonskim normama kvaliteta i nakon dve godine čuvanja. Ipak, radi obezbeđenja vrhunskog kvaliteta za rok trajanja hladno presovanih ulja semena tikve golice može se preporučiti period najviše do godinu dana.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: DP	15.10. 2008. godine
Datum odbrane: DO	2011. godine
Članovi komisije: (Naučni stepen/Ime i prezime/Zvanje/Fakultet) KO	<p>Predsednik: Dr Natalija Džinić, vanredni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>Član (mentor): Dr Sonja Đilas, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>Član: Dr Selma Čorbo, vanredni profesor, Poljoprivredno-prehrambenog fakulteta, Univerzitet u Sarajevu</p>

**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	Vesna B. Vujasinović, M. Sc.
Mentor: MN	Sonja Đilas, Ph. D., Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad, University of Novi Sad
Title: TI	INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT OF PUMKIN SEED <i>Cucurbita pepo</i> L. ON NUTRITIVE VALUE AND OXIDATIVE STABILITY OF 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: 164 References: 205 Tables: 49 Figures: 45 Supplements: -
Scientific field SF	Technological engineering, applied and engineering chemistry
Scientific discipline SD	Food Chemistry
Subject, Key words SKW	Pumpkin seed oil, nutritive value, oxidative stability, thermal treatment, cold pressing
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Rpublic of Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	<p>Pumpkin seed oil is one of the specialty oils produced only by mechanical procedure and can be classified in the group of functional food products. This oil is very attractive (interesting) for the consumers first of all for its characteristic flavour, high nutritive value and proved beneficial effect on health.</p> <p>The aim of the investigations in the scope of this thesis was to characterize the sensoric-nutritive quality and oxidative stability of cold pressed and virgin pumpkin seed oils from the market, to investigate the effect (influence) of heat treatment of seed on quality, nutritive value and stability of virgin pumpkin seed oil and to define the sensory characteristics and stability of cold pressed pumpkin seed oil.</p> <p>Aiming to characterize the oil, a number of cold pressed and virgin pumpkin seed oil samples, randomly taken from the domestic and foreign market, were investigated (analyzed). The basic characteristics and most important qualitative differences between these two categories of oils produced applying different technologies were defined. Both types of pumpkin seed oils are produced from the same raw material, however, they differ significantly regarding a number of quality, and especially sensory properties (taste, odour, flavour and colour), so the consumers may become embarrassed.</p> <p>Investigating the influence of different heat treatment of seed, it was found that the roasting of ground material before the pressing affects significantly the quality characteristics and stability of virgin oil. The heat treatment of ground seed at temperatures 90 to 130 °C, for 30 to 70 min, showed different influence on sensory quality, content of bioactive components and oxidative stability of oil, exhibiting both negative and positive effect.</p> <p>In the part dealing with the defining of sensory characteristics</p>

	<p>and stability determination of oil obtained by cold pressure of dried pumpkin seed on screw press, it was found that most quality oil was obtained by the first pressing process, the oil flavur is the best, with lowest acid and peroxide value, and the induction period is the longest. This was confirmed by pressing both hull-less pumpkin and hull-less with the addition of pumpkin seed with hull.</p> <p>The most important characteristics for oil stability were followed for two years. In this period a certain deterioration of sensory quality was found, the acid and peroxide value increased, and the induction period decreased. However, disregarding the intensity of changes, the oil samples are in accordance with all legal quality normatives even after two years from the production date. However, in order to maintain the high (first-class) quality of cold pressed oil of hull-less pumpkin seed, the recommended period for the shelf-life of oil is one year.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	15 th October 2008.
Defended: DE	2011
Thesis Defend Board: DB	<p>President: Dr. Natalija Džinić, Assoc. Prof., Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>Member (mentor): Dr. Sonja Đilas, Full Prof., Faculty of Technology, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Selma Čorbo, Assoc. Prof., Faculty of Agriculture and Food Science, University of Sarajevo</p>