

## Utjecaj pomoćnih tvari na učinkovitost procesa proizvodnje i *orto*-difenole djevičanskih maslinovih ulja autohtonih sorti

Valerija Majetić Germek<sup>1</sup>, Urška Kosić<sup>2</sup>, Toni Biskupović<sup>1</sup>, Luka Poturiček<sup>2</sup>, Olivera Koprivnjak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Braće Branchetta 20, Rijeka, Hrvatska  
(valerija.majetic@uniri.hr)

<sup>2</sup>Veleučilište u Rijeci, Carla Huguesa 6, Poreč, Hrvatska

### Sažetak

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj pomoćnih tvari na pokazatelje uspješnosti procesa proizvodnje i na sadržaj *o*-difenola u djevičanskim maslinovim uljima autohtonih hrvatskih sorti 'Buža', 'Oblica' i 'Rosinjola'. Tijekom laboratorijske prerade plodova ispitivane su tri pomoćne tvari (talk, NaCl i CaCO<sub>3</sub>) koje su zasebno i u različitim masenim udjelima dodavane u maslinova tijesta istraživanih sorti. Kod 'Buže' i 'Oblice' sol je pokazala bolju učinkovitost u povećanju randmana i ekstraktabilnosti ulja u odnosu na talk i kalcijev karbonat. Primjena pomoćnih tvari kod 'Rosinjole' nije doprinjela boljoj ekstrakciji ulja. Dodatak soli značajno je povećao udio *o*-difenola u uljima 'Buže' i 'Rosinjole'.

**Ključne riječi:** djevičansko maslinovo ulje, autohtone sorte, pomoćne tvari, *o*-difenoli

### Uvod

Djevičanska maslinova ulja (DMU) proizvode se isključivo mehaničkim postupcima koji uključuju mljevenje, miješenje maslinovog tijesta i odvajanje ulja prešanjem ili centrifugiranjem. Izdvajanje ulja teže je kod određenih sorti (Beltran i sur., 2003.) zbog stvaranja emulzije i gela. Učinkovitost ekstrakcije ulja ovisi o udjelu vode, koloidnih tvari poput pektina te tvari s emulgirajućim djelovanjem poput proteina i fosfolipida (Canamasas, 2006.). Kako bi se pospješilo izdvajanje ulja, maslinovom se tijestu za vrijeme miješenja mogu dodati pomoćne tvari koje doprinose razbijanju emulzije ulja u vodi. U proizvodnji DMU najčešće se koristi mikronizirani talk, prirodni mineral (hidratizirani magnezijev silikat) velike gustoće i velike površine kojom adsorbira emulgirajuće tvari (proteine, pektinske polisaharide) za vrijeme miješenja maslinovog tijesta (Sadkaoui i sur., 2017.). Istraživanje Cruz i suradnika (2007.) pokazalo je da dodatak kuhinjske soli povećava ekstraktabilnost kod španjolskih sorti te da potiče prelazak pigmenata i fenolnih tvari u ulje. Kalcijev karbonat potiče ujedinjavanje kapljica ulja u veće i olakšava ekstrakciju ulja (Espinola i sur., 2009.). Ove tri pomoćne tvari primijenjene su u procesu prerade plodova kod sve tri autohtone sorte s ciljem utvrđivanja utjecaja na pokazatelje uspješnosti prerade i *o*-difenole, fenolne tvari s najjačim antioksidacijskim djelovanjem.

### Materijal i metode

#### Plodovi maslina

Za izradu ovog rada korišteni su ručno ubrani plodovi autohtonih sorti maslina: 'Buža', 'Oblica' i 'Rosinjola' uzgojenih na istarskom području (Vodnjan i Buje). Prerada u ulje provedena je neposredno nakon berbe plodova u listopadu 2014. godine. Stupanj zrelosti maslina određen je prema metodi Međunarodnog vijeća za masline (IOC, 2011.).

#### Proizvodnja ulja

Za proizvodnju uzoraka ulja korištena je laboratorijska uljara Abencor (MC2 Ingeniería y Sistemas s.l., Sevilla, Španjolska) koja se sastoji od mlina čekićara, termostatiranih vertikalnih mješalica i centrifuge. Pojedinačna prerada unutar svakog tretmana pojedine sorte (tri različite

pomoćne tvari na dvije razine masenih udjela: talk 1,5% i 3,0%, kuhinjska sol 1,5% i 3,0% te kalcijev karbonat 0,25% i 0,75%) sastojala se od mljevenja 1 kg plodova od čega je 750 g maslinovog tijesta preneseno u posudice od inoksa za miješenje uz dodatak jedne od pomoćnih tvari. Uzorci tijesta zatim su homogenizirani i miješeni 45 min na 25 °C, te su centrifugirani 70 sekundi na 3500 o/min. Kontrolni uzorci svake sorte pripremljeni su bez dodatka pomoćne tvari. Za svaki tretman i kontrolne uzorke provedena su dva postupka prerade. Po završetku prerade, dobiveno ulje je odijeljeno od biljne vode i preneseno u staklene epruvete s čepom na navoj koje su s uzorcima maslinovih tijesta i komine čuvani u zamrzivaču na temperaturi od -25 °C do trenutka analize. Svi analitički postupci provedeni su u dva ponavljanja.

### **Određivanje udjela vode i suhe tvari maslinovog tijesta i komine**

Udio vode i suhe tvari u maslinovom tijestu i komini određen je gravimetrijski, sušenjem uzoraka na 70 °C do konstantne mase.

### **Određivanje udjela ulja u maslinovom tijestu i komini**

Udjel ulja u maslinovom tijestu i komini određen je ekstrakcijom ulja iz osušenih uzoraka poluautomatskim Soxtec uređajem (Brkić i sur., 2006.). Na temelju dobivene mase ulja računati su udjeli ulja u svježem tijestu, suhom tijestu i komini te ekstraktabilnost (postotak izdvojenog ulja od ulja sadržanog u plodu).

### **Određivanje udjela *o*-difenola u DMU**

Ekstrakcija i određivanje udjela *o*-difenola iz uzoraka maslinovih ulja provedena je prema metodi koju su opisali Cert i suradnici (2007.).

### **Statistička analiza rezultata**

Da bi se utvrdio utjecaj pomoćnih tvari na ekstraktabilnost, udio ulja u komini i udio *o*-difenola provedena je jednosmjerna analiza varijance (*one-way* ANOVA) računalnim programom Statistica 13 (StatSoftInc., Tulsa, SAD).

### **Rezultati i rasprava**

U ovom radu istražena je primjena tri pomoćne tvari u proizvodnji DMU autohtonih sorti s ciljem poboljšanja prinosa ulja i nutritivne vrijednosti. Karakteristike istraživanih sorti prikazane su u Tablici 1. Plodovi 'Buže' i 'Rosinjole' imali su sličan stupanj zrelosti (3,6 odnosno 3,5) i visok udio ulja u suhoj tvari ploda (42,0% odnosno 42,6%). Plodovi 'Oblice' sadržavali su 31,4% ulja u suhoj tvari što je statistički značajno niže u odnosu na 'Bužu' i 'Rosinjolu'. Sve tri sorte imale su visok udio vode u plodu i nizak udio bezmasne suhe tvari. U ovakvim uvjetima, kada je udio vode u tijestu veći od 55%, a udio bezmasne suhe tvari nizak (< 25%) stvara se emulzija, tj. „teško“ tijesto kod kojeg je ekstrakcija ulja otežana (Aguilera i sur., 2010.). Upravo se kod ovakvih tijesta preporučuje dodatak pomoćnih tvari (IOC, 2011.).

Učinkovitost procesa proizvodnje može se iskazati pomoću nekoliko pokazatelja. Najčešće su to randman ulja, ekstraktabilnost i udio ulja zaostalog u suhoj tvari komine (Tablica 2). Za razliku od randmana koji predstavlja masu ulja dobivenu iz 100 kg ploda, ekstraktabilnost govori o uspješnosti izdvajanja ulja od ukupne količine ulja sadržanog u plodu (Beltran i sur., 2003.). Randman je bio najveći kod 'Rosinjole' (10,7%), dok je kod 'Oblice' i 'Buže' bio niži (6,6% i 3,2%; Tablica 2).

Talk kao pomoćna tvar u proizvodnji DMU može povećati ekstraktabilnost, budući da svojom velikom površinu adsorbira emulgirajuće tvari s površine kapljica ulja i olakšava izdvajanje ulja spajanjem kapljica u veće (Canamasas, 2006.). Dodatak talka (1,5% i 3,0%) povećao je ekstraktabilnost za 13,1% odnosno 10,7% kod 'Buže' i za 12,8% odnosno 13,5% kod 'Oblice' u odnosu na kontrolne uzorke. Međutim, to povećanje ekstraktabilnosti nije dovelo do statistički značajnog smanjenja udjela ulja u komini (Tablica 2). Kod 'Rosinjole', dodatkom 1,5% talka došlo je do statistički značajnog smanjenja ekstraktabilnosti (za 10,8% manje u odnosu na kontrolu). Aguilera i suradnici (2010.) navode da učinak talka može biti ograničen kada sorta ili stupanj zrelosti tj. karakteristike tijesta omogućuju visoku ekstraktabilnost.

Tablica 1. Stupanj zrelosti, udjeli (%) vode, ulja i bezmasne suhe tvari u plodovima sorti 'Buža', 'Oblica' i 'Rosinjola'

Sorta	Stupanj zrelosti	% vode*	% ulja u svježem plodu*	% bezmasne s. t. u plodu*	% ulja u s. t. ploda*
Buža	3,6	69,7±0,8 a	24,7±0,9 b	5,5±0,6 c	42,0±1,4 a
Oblica	2,3	56,6±0,4 c	20,0±0,8 c	23,3±0,3 a	31,4±1,1 b
Rosinjola	3,5	60,9±0,3 b	26,5±0,5 a	12,6±0,6 b	42,6±0,9 a

\* Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti ± standardna devijacija (n = 4: 2 postupka prerade × 2 analitička postupka). Srednje vrijednosti označene različitim malim slovima u istom stupcu označavaju statistički značajne razlike između sorti (Tukeyev test, p < 0,05).

Dodatakom soli maslinovom tijestu povećava se gustoća i elektrostatska nabijenost vodene faze što olakšava izdvajanje ulja centrifugiranjem (Cruz i sur., 2007.). Sol (3,0%) je statistički značajno povećala ekstraktabilnost kod 'Buže' i 'Oblice' (za 31,7% odnosno 35,5% u odnosu na kontrolu). Kod 'Rosinjole' je dodatak 3,0% soli povećao ekstraktabilnost (za 5%) i smanjio udio ulja zaostalog u komini (za 10%) u odnosu na kontrolne uzorke. Za razliku od istraživanja Cruza i suradnika (2007.) koje je pokazalo bolju učinkovitost talka od soli, u ovom istraživanju bolje rezultate je pokazala sol, osobito kod 'Buže' i 'Oblice'.

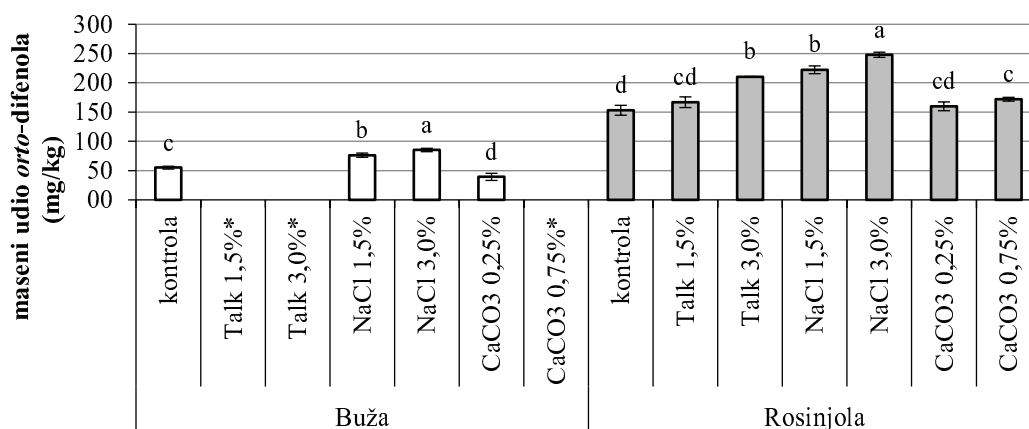
Kalcijev karbonat potiče koalescenciju tj. spajanje manjih kapljica ulja u veće čime olakšava izdvajanje ulja (Espinola i sur., 2009.). Kalcijev karbonat povećao je ekstraktabilnost ali bez statističke značajnosti (Tablica 2). Do najvećeg povećanja ekstraktabilnosti (za 24%) došlo je kod 'Buže' kojoj je dodano 0,75% CaCO<sub>3</sub>. Osim povećanja prinosa ulja, Espinola i suradnici (2009.) ističu i prednost primjene CaCO<sub>3</sub> budući da povećava bistroću ulja.

Tablica 2. Pokazatelji uspješnosti prerade sorti 'Buža', 'Oblica' i 'Rosinjola' uz dodatak pomoćnih tvari

Sorta	Pomoćna tvar	Randman ulja (%)*	Ekstraktabilnost (%)#	Udio ulja (%) u s. t. komine#
Buža	Kontrola	3,2	29,0±3,5 b	29,8±1,4 a
	Talk 1,5%	3,8	32,8±5,0 ab	27,9±1,9 a
	Talk 3,0%	4,4	32,1±2,7 ab	29,0±1,7 a
	NaCl 1,5%	4,2	32,3±1,9 ab	28,7±0,9 a
	NaCl 3,0%	4,5	38,2±5,2 a	27,6±2,0 a
	CaCO <sub>3</sub> 0,25%	3,8	31,4±1,4 ab	30,8±1,1 a
	CaCO <sub>3</sub> 0,75%	3,5	35,9±2,0 ab	28,3±1,3 a
Oblica	Kontrola	6,6	45,1±2,9 b	17,2±0,5 a
	Talk 1,5%	6,8	50,9±1,7 ab	15,8±0,4 ab
	Talk 3,0%	7,0	51,2±7,2 ab	14,8±1,9 ab
	NaCl 1,5%	8,2	57,4±6,8 ab	13,7±2,4 ab
	NaCl 3,0%	8,2	61,1±1,3 a	12,5±0,3 b
	CaCO <sub>3</sub> 0,25%	7,4	51,8±8,2 ab	14,5±2,1 ab
	CaCO <sub>3</sub> 0,75%	6,3	49,9±8,3 ab	15,7±2,4 ab
Rosinjola	Kontrola	10,7	61,2±3,1 ab	16,5±1,0 bc
	Talk 1,5%	10,1	54,6±2,0 c	19,3±0,6 a
	Talk 3,0%	9,2	57,1±1,4 bc	18,8±1,2 ab
	NaCl 1,5%	10,4	60,1±2,8 abc	16,8±0,9 bc
	NaCl 3,0%	10,9	64,3±2,5 a	14,9±1,4 c
	CaCO <sub>3</sub> 0,25%	10,5	64,5±3,3 a	16,0±1,3 c
	CaCO <sub>3</sub> 0,75%	10,9	63,1±1,6 a	16,7±0,3 bc

\* Rezultati predstavljaju srednju vrijednost dva određivanja. Randman (%) = masa ulja/ masa svježeg tijesta × 100  
 # Ekstraktabilnost = (udio ulja u s.t. tijesta – udio ulja u s.t. komine)/udio ulja u s. t. tijesta × 100  
 Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti ± standardna devijacija (n = 4: 2 postupka prerade × 2 analitička postupka). Srednje vrijednosti označene različitim malim slovima u istom stupcu unutar iste sorte, označavaju statistički značajne razlike između pomoćnih tvari (Tukeyev test, p < 0,05).

*O*-difenoli su skupina fenolnih spojeva u DMU, poput aglikona oleuropeina i hidroksitirosola, s izuzetno snažnim antioksidacijskim djelovanjem koje ostvaruju hvatanjem slobodnih radikala i keliranjem iona metala (El Riachy i sur., 2011.). Na Grafikonu 1 prikazani su maseni udjeli *o*-difenola u uljima 'Buže' i 'Rosinjole' proizvedenim uz dodatak pomoćnih tvari. Ulje 'Oblice' imalo je vrlo nizak udio *o*-difenola koji je bio ispod razine detekcije metode (< 30 mg/kg). Tijekom vegetacijskog razdoblja plodovi 'Oblice' bili su napadnuti maslinovom muhom pa je to mogući uzrok ovako niskog udjela *o*-difenola.



Grafikon 1. Maseni udjeli *o*-difenola u uljima sorti 'Buža' i 'Rosinjola' dobivenim uz dodatak pomoćnih tvari. Rezultati predstavljaju srednje vrijednosti četiri podatka (2 postupka prerade × 2 analitička postupka). Srednje vrijednosti označene različitim slovima unutar iste sorte statistički se značajno razlikuju (Tukeyev test,  $p < 0,05$ ). \* Vrijednosti ispod granice detekcije metode (< 30 mg/kg)

Udio *o*-difenola u ulju 'Buže' bio je nizak (55,1 mg/kg), a dodatkom 1,5% i 3,0% talka te 0,75% CaCO<sub>3</sub> došlo je do smanjenja ispod granice detekcije metode. Suprotan učinak talk (3,0%) je imao kod 'Rosinjole' gdje je statistički značajno povećao udio *o*-difenola. Dodatak soli statistički je značajno povećao udio *o*-difenola u uljima 'Buže' i 'Rosinjole' u odnosu na kontrolne uzorke. Otapanjem soli u vodenoj fazi tijesta smanjuje se topljivost fenola u vodi (Noubigh i sur., 2007.) što potiče njihov prelazak u ulje. U odnosu na talk i sol, CaCO<sub>3</sub> blago je povisio udio *o*-difenola u ulju 'Rosinjole', dok je u ulju 'Buže' statistički značajno snizio njihov udio.

## Zaključak

Od istraživanih pomoćnih tvari, najbolju učinkovitost u povećanju ekstraktabilnosti imala je primjena kuhinjske soli, osobito dodatak od 3,0%, u većoj mjeri kod sorti 'Buža' i 'Oblica' a u manjoj mjeri kod 'Rosinjole'. Iako je primjena CaCO<sub>3</sub> povećala ekstraktabilnost kod sve tri sorte, to povećanje nije bilo statistički značajno. Primjena soli (3,0%) statistički je značajno povećala udio *o*-difenola u uljima 'Buže' i 'Rosinjole' u odnosu na kontrolu, za 1,5 odnosno 1,6 puta.

## Napomena

Istraživanja neophodna za ovaj rad provedena su u sklopu znanstveno-istraživačke potpore Sveučilišta u Rijeci (projekt br. 13.06.1.4.50).

## Literatura

- Aguilera M.P., Beltran G., Sanches-Villasclaras S., Uceda M., Jimenez A. (2010). Kneading olive paste from unripe Picual fruits: I. Effect on oil process yield. *Journal of Food Engineering*. 97: 533-538.
- Beltran G., Uceda M., Jimenez A., Aguilera, M.P. (2003). Olive oil extractability index as a parameter for olive cultivar characterisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 83: 503–506.
- Brkić K., Radulović M., Sladonja B., Lukić I., Šetić E. (2006). Application of Soxtec apparatus for oil content determination in olive fruit. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*. 83: 115-119.
- Canamasas P. (2006). Use of coadjuvants in olive oil extraction. *Australian & New Zealand Olivegrower & Processor*. 3-4: 29-32.
- Cert A., Romero A., Cert R. (2007). Colorimetric method for the determination of *o*-diphenolic compound in olive oils, revised method. Instituto de la Grasa, Sevilla, Španjolska.
- Cruz S., Yousfi K., Perez A.G., Mariscal C., Garcia J.M. (2007). Salt improves physical extraction of olive oil. *European Food Research and Technology*. 225: 359-365.
- El Riachy M., Priego-Capote F., Leon L., Rallo L., Luque de Castro M.D. (2011). Hydrophilic antioxidants of virgin olive oil. Part 1: Hydrophilic phenols: A key factor for virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 113: 678-691.
- Espinola F., Moya M., Fernandez D.G., Castro E. (2009). Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjuvant extractant. *Journal of Food Engineering*. 92: 112-118.
- IOC - International Olive Council (2011). COI/OH/Doc. No 1. Guide for the determination of the characteristics of oil-olives.
- Noubigh A., Abderrabba M., Provost E. (2007). Temperature and salt addition effects on the solubility behaviour of some phenolic compounds in water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 39: 297–303.
- Sadkaoui A., Jiménez A., Pacheco R., Beltrán G. (2017). Micronized natural talc affects the proteins and pectic cell wall polysaccharides during 'Hojiblanca' virgin olive oil extraction. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 119, DOI 10.1002/ejlt.201600039

## **Influence of processing aids on indicators of the oil production effectiveness and *o*-diphenols of autochthonous virgin olive oils**

### **Abstract**

The aim of this study was to determine the influence of processing aids on indicators of the oil production effectiveness and content of *o*-diphenols of autochthonous Croatian virgin olive oils of 'Buža', 'Oblica' and 'Rosinjola' cultivars. During the laboratory oil processing, three processing aids (talc, NaCl and CaCO<sub>3</sub>) were added separately into olive pastes of each cultivar in different mass fractions. Salt showed better efficiency in increasing the oil yield and oil extractability, comparing to talc and calcium carbonate, in 'Buža' and 'Oblica' cultivars. Addition of processing aids to 'Rosinjola' has not improved oil extraction. Salt addition has significantly increased mass fraction of *o*-diphenols in 'Buža' and 'Rosinjola' oils.

**Key words:** virgin olive oil, autochthonous cultivars, processing aids, *o*-diphenols