

ULJE



METODE ZA OTKRIVANJE PATVORENIH ULJA

DR. SC. GABRIELA VULETIN SELAK U OVOME BROJU PIŠE O
NAJNOVIJIM SVJETSKIM METODAMA OTKRIVANJA PATVORENIH I
POGREŠNO OZNAČENIH MASLINOVIH ULJA

POSEBNOSTI UVJETA OKOLIŠA UZROKUJU RAZLIČITOST U KEMIJSKOM SASTAVU I SENZORSKIM SVOJSTVIMA PREHRAMBENIH PROIZVODA KAO ŠTO SU MASLINOVO ULJE ILI VINO. Zbog toga "terroir", skupina specifičnih čimbenika uzgojnog područja, postaje značajna u karakterizaciji, marketingu i prodaji poljoprivrednih proizvoda.

Zanimanje potrošača

Potruga za specifičnim sastojcima ili njihovim kombinacijama koje mogu pomoći u razlikovanju proizvoda određene kvalitete je svjetski trend u znanosti i

na tržištu. Europsko i svjetsko tržište prehrambenih proizvoda zasićeno je proizvodima koji međusobno konkuriraju kakvoćom i cijenom. Istovremeno, sve je veće zanimanje potrošača za specifične proizvode jasno definirane visoke kakvoće. Već početkom devedesetih godina EU je započela s razvojem sustava zaštite proizvoda visoke kakvoće i specifičnih svojstava. Tako su uvedene oznake Protected Designation of Origin (Oznaka izvornosti) i Protected Geographical Indication (Oznaka zemljopisnog podrijetla). Od 2005. takva zaštita proizvoda je omogućena i proizvođačima u Hrvatskoj,

MEDUNARODNI PROJEKT

Istraživanja koja se provode u sklopu međunarodnog projekta nastoje povezati svojstva tla u glavnim hrvatskim regijama uzgoja sa specifičnim sastavom maslinova ulja

čime je značajno unaprijeđena konkurentnost domaće proizvodnje i prepoznatljivost domaćih proizvoda. Od 2009., zemlje članice EU su dogovorile obvezno označavanje porijekla djevičanskih i ekstra djevičanskih maslinovih ulja na pakovinama kako kupci



SVJETSKI TREND

Potruga za specifičnim sastojcima ili njihovim kombinacijama koje mogu pomoći u razlikovanju proizvoda određene kvalitete je svjetski trend u znanosti i na tržištu

ne bi dvojili o stvarnim značajkama i podrijetlu. Takav stav Unije je dodatno naglasio potrebu za razvijanjem analitičkih metoda i statističkih alata koji bi bili učinkoviti u provjeri tvrdnje o podrijetlu proizvoda na tržištu. Hrvatski proizvođači prate svjetske trendove u naglašavanju porijekla svojih maslinovih ulja, stoga ulja Krka, Cresa, Šolte i Korčule nose oznaku izvornosti. Svjetska proizvodnja i potrošnja maslinova ulja su u stalnom porastu, a takav trend je prisutan i u Hrvatskoj. Proizvođači maslinovog ulja su tijekom godina unaprijedili proizvodnju te je sve veći broj visokokvalitetnih ulja iz određenih regija uzgoja koja zaslužuju biti jasno izdvojena od drugih. Zbog

jedinstvenih svojstava, određena maslinova ulja imaju visoku cijenu i zbog toga su podvrgnuti krivotvorenju, kao što je dodavanje necertificiranih maslinovih ulja kako bi se povećao volumen certificiranom ulju određenog geografskog porijekla i/ili monosortnom ekstra djevičanskom maslinovom ulju s ciljem povećanja ekonomske dobiti. Zbog pogrešnog označavanja i patvorenja javlja se sve veći interes za provjerom istaknutih svojstava i porijekla. Karakterizacija ulja na temelju organskih (slobodne masne kiseline, peroksidni broj i apsorbancija u UV području) i anorganskih (elementarni sastav) parametara je osnova za istraživanje autentičnosti i patvorenja.

Različite metode

Svjetski znanstvenici su koristili različite metode u karakterizaciji prehrambenih proizvoda i praćenju njihova porijekla. U literaturi se često susrećemo s pojmom "fingerprinting" (profiliranje) koji se u području prehrambenih proizvoda odnosi na specifičan sastav

prisutan u proizvodu i/ili formiran tijekom procesa proizvodnje. Fingerprinting postupak se odnosi na brze metode koje nam omogućuju dobivanje dodatnih informacija o proizvodu s krajnjim ciljem sveobuhvatnog pregleda njegovih značajki, na način da su usporedive među uzorcima kako bi ih klasificirali prema različitim kriterijima s ciljem potvrde porijekla, kvalitete i sigurnosti. Znanstvenici sa sveučilišta u Udinama su koristili metode plinske kromatografije i masene spektrometrije kako bi istražili kvalitetu i autentičnost jestivih ulja, pa tako i maslinovog. Metode plinske kromatografije su i ranije korištene u određivanju hlapivih spojeva, voskova i neosapunjivih sastojaka u biljnim uljima. Naglasak se stavlja na manje zastupljene komponente u maslinovom ulju (čine manje od 5 posto sadržaja u ulju) koje su visoko specifične i najbolje ocrtavaju kvalitetu i autentičnost maslinovog ulja. Riječ je o alkilnim esterima masnih kiselina (alkyl ester fatty acids - FAAEs), voskovima i sterolima. Voskovi u maslinovom ulju



POGREŠNO OZNAČAVANJE

Zbog pogrešnog označavanja i patvorenja javlja se sve veći interes za provjerom istaknutih svojstava i porijekla

zlikovanju monosortnih djevičanskih maslinovih ulja. Fenolni sastav maslinovog ulja određene sorte je genetski uvjetovan, iako na njega utječu pedološki i klimatski uvjeti te agrotehničke mjere koje se primjenjuju u maslinicima. Metode tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s masenom spektrometrijom (MS) uspješno se primjenjuju u karakterizaciji fenolnih spojeva u djevičanskim maslinovim uljima. Sastav masnih kiselina također može uspješno poslužiti za razdvajanje i grupiranje sorti maslina i njihovih ulja.

U novije vrijeme koriste se molekularne metode i markeri u određivanju genetskog profila monosortnih maslinovih ulja. DNA ekstrahirana iz ulja uspoređuje se s onom izdvojenom iz listova stabala kako bi se utvrdila sorta čiji su plodovi su korišteni tijekom prerađivanja u ulje, odnosno kako bi se utvrdila molekularna sljedivost. Izolacija DNA iz višesortnih ulja i usporedba sa sortama od kojih su dobivena su pri-

lično složeni, tako da se ove metode još razvijaju. Molekularne metode se također koriste u identifikaciji sorti jer vanjska obilježja (npr. oblik lista i ploda) nisu dovoljan pokazatelj na temelju kojeg možemo potvrditi o kojem je genotipu riječ. Molekularna identifikacija je značajna u prilikama gdje se veći broj sinonima koristi za istu sortu na različitim uzgojnim područjima ili u slučajevima postojanja homonima, jednakih naziva koji se koriste za različite sorte, a što je značajno za postupak ispravnog certificiranja ulja. Geografsko porijeklo ekstra djevičanskog maslinovog ulja jedan je od najznačajnijih čimbenika koji određuju njegovu kvalitetu, a time i tržišnu vrijednost s obzirom na to da njegov sastav i nutritivna vrijednost ovise o razlikama među regijama, u klimi, tlu, agrotehničkim mjerama i sortimentu. Znanstvenicima širom svijeta cilj je razviti analitičke metode za određivanje autentičnosti i sljedivosti maslinovog ulja. Uz već spomenute metode plinske kromatografije, masene spektrometrije i tekućinske kromatografije koje se koriste u određivanju specifičnih komponenti u ulju (masne kiseline, steroli, fenoli, ugljikovodici), a izravno su povezane s geografskim porijeklom, koristi se i specifična me-

potječu od kožice ploda masline, a njihov sadržaj je značajno viši kod ulja dobivenog iz komine te onog dobivenog mehaničkom ekstrakcijom iz degradiranih maslina (npr. kod lampante ulja). Povišen sadržaj FAAE nalazimo u uljima koja su pretrpjela fermentaciju ili su se degradirala tijekom čuvanja. U takvim slučajevima ulja imaju nedostatke koji se detektiraju senzorski, a ilegalno se popravljaju postupkom primjene umjerene deodorizacije (postupak uklanjanja nepoželjnih mirisa i ukusa) koji dodatno potiče stvaranje FAAE. Steroli su najznačajnija skupina spojeva iz ove skupine koja omogućuje određivanje mješavine stranih ulja s maslinovim uljem. Ukoliko se utvrdi prisutnost sterola u ulju koji nisu specifični za maslinovo ulje, imamo jasan pokazatelj njegovog miješanja s nekim drugim uljem, kao što su sojino, suncokretovo ili palmينو.

Određivane spojeva

Određivanje fenolnih i hlapivih spojeva pokazuje najveći potencijal u ra-





toda masene spektrometrije odnosa stabilnih izotopa (isotope ratios mass spectrometry – IRMS).

Razlikovanje ulja

IRMS pokazuje da se maslinova ulja koja potječu iz različitih regija uzgoja mogu razlikovati na temelju njihova sastava stabilnih izotopa. Grupa talijanskih znanstvenika je koristila IRMS i RRS (Raman spectroscopy; Ramanova spektroskopija) u određivanju sastava karotenoida ekstra djevičanskih maslinovih ulja iz sedam regija uzgoja, uključujući i Siciliju. Sastav karotenoida i izotopa u uljima je jasno ukazao na regiju iz koje potječe određeno ulje. Sicilijanska ulja su bila obogaćena izotopima ugljika i kisika zbog viših prosječnih temperatura zraka u toj regiji. Grupa autora sa Sveučilišta u Beču i Zagrebu je istražila elementarnih sastav maslinovih ulja iz različitih regija uzgoja i utvrdila da se koncentracije elemenata (Al, Co, Cu, K, Mn i Ni) razlikuje s obzirom na geografsko porijeklo ulja. Također, španjolski znanstvenici su pronašli značajne razlike u elementarnom sastavu ulja (Cu, Cr, Fe i

Ni) iz dviju različitih regija uzgoja, dok je grupa međunarodnih znanstvenika predvođena dr. Federicom Caminom povezala osam maslinovih ulja s regijom uzgoja na temelju sadržaja 14 elemenata te sastava stabilnih izotopa u ulju. Na tragu ideje o pronalazanju analitičkih alata koji bi omogućili uspješno utvrđivanje porijekla maslinovog ulja, znanstvenici splitskog Instituta za jadranske kulture i melioraciju krša u suradnji s još četiri hrvatske institucije (Institut Ruder Bošković; Agromski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; Hrvatski centar za poljoprivredu, hranu i selo; Institut za poljoprivredu i turizam) napravili su značajan iskorak u istraživanju sljedivosti maslinovog ulja primjenom multielementarne i izotopne analize ulja oblice. Istraživanja koja se provode u sklopu međunarodnog projekta naziva Uloga svojstava tla i okolišnih uvjeta u elementarnom i izotopnom sastavu masline: temelj za zemljopisnu sljedivost maslinova ulja, financiranog iz Fonda Jedinstvo uz pomoć znanja (Unity through Knowledge Fund – UKF), nastoje povezati svojstva tla u glavnim hrvatskim regijama uz-

STEROLI SVE POKAZUJU

Ukoliko se utvrdi prisutnost sterola u ulju koji nisu specifični za maslinovo ulje, imamo jasan pokazatelj njegovog miješanja s nekim drugim uljem

goja (Istra, Kvarner, Sjeverna, Srednja i Južna Dalmacija) sa specifičnim sastavom maslinova ulja. Do sada je provedena geokemijska karakterizacija tala uključenih u istraživanje, razvijaju se statistički modeli koji bi najbolje opisali geokemijske asocijacije elementa u tlu te odredili koji se elementi iz tla prenose u list, kominu i ulje.

Projekt je ušao u svoju posljednju fazu, a rezultati se kontinuirano prezentiraju na znanstvenim i stručnim skupovima, radionicama i publikacijama. Znanstvenici s projekta su prošli usavršavanja u renomiranim europskim institucijama i njihovim laboratorijima. Kontrola i zaštita zemljopisnog porijekla maslinovog ulja u Hrvatskoj značajno će biti ojačana alatima predloženim ovim projektom. Više detalja o projektu možete pronaći na internetskim stranicama: <http://spec-t-oil.krs.hr/>.