

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU  
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU  
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na V redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 12.02.2016. godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Darka Micića, master fizikohemičara, pod naslovom:

**“Hemijska i termalna analiza semena jagodastog voća”**

Posle pregleda doktorske disertacije, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. Prikaz sadržaja disertacije**

Doktorska disertacija master fizikohemičara Darka Micića napisana je na 124 strane kucanog teksta formata A4, proreda 1,5 i fonta Times New Roman (veličina 12) i sadrži sledeće celine: *Uvod* (39 strana), *Eksperimentalni deo* (10 strana), *Rezultati i diskusija* (38 strana), *Zaključci* (2 strane), *Literatura* - 188 referenci (18 strana), *Prilozi* (16 strana), *Biografija* (1 strana). Disertacija sadrži 28 slika (od toga je 12 slika iz literature, a 16 slika predstavlja vlastite rezultate) i 24 tabele (od toga su 11 tabela sa podacima iz literature, a 13 tabela sa vlastitim rezultatima).

Poglavlje *Uvod* se sastoji iz 6 delova. U prvom delu su opisane opšte karakteristike voća koje je korišćeno u ovom radu – maline i kupine (nomenklatura, rasprostranjenost i sastav). Drugi deo uvoda odnosi se na opis opštih karakteristika masti i ulja sa posebnim osvrtom na proces oksidacije masti i ulja i pojavu polimorfizma kod njih. U trećem delu opisuju se metode termalne analize (*DSC*, *MDSC* i *TG*) i njihova primena za analizu uzoraka hrane. Četvrti deo ovog poglavlja odnosi se na sastav semena i ulja iz semena, kao i povoljno dejstvo njihovih komponenata na zdravlje ljudi. Peti deo opisuje primenu metoda termalne analize za ispitivanje termalnih karakteristika i oksidativne stabilnosti biljnih ulja i daje pregled literature u ovoj oblasti. U šestom delu prikazan je cilj rada ove disertacije.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* opisane su korišćene hemikalije i postupci pripreme uzoraka (brašna i ulja iz semena maline i kupine) za njihovu analizu. Takođe su opisane i metode (hemijske i termalne) koje su korišćene za analizu ispitivanih uzoraka, kao i uslovi pri kojima su analize vršene.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* podeljeno je na tri glavne celine. Prva celina se odnosi na termalnu analizu brašna iz semena maline i kupine u cilju određivanja njihovih termalnih karakteristika (temperaturskih opsega faznih prelaza komponenata ispitivanih vrsta brašna, denaturacije

proteina, termo-oksidativnog razlaganja brašna). Druga celina se odnosi na hemijsku analizu ulja iz semena maline i kupine radi određivanja njihovih karakteristika (kiselinski, peroksidni, jodni i saponifikacioni broj) i sastava (udeo pojedinih masnih kiselina). U trećoj celini prikazani su rezultati termalne analize ulja iz semena maline i kupine, pri čemu su određene njihove termalne karakteristike i oksidativna stabilnost, a ispitan je i uticaj sadržaja masnih kiselina na ove parametre. Takođe, određeni su i kinetički parametri procesa oksidacije ( $E_a$ ,  $A$  i  $k$ ) ispitivanih ulja. U delu *Zaključci* sumirani su svi zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih u doktorskoj disertaciji.

## B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije izvršena je hemijska i termalna analiza brašna i ulja iz semena maline i kupine. Rezultati doktorske disertacije su izloženi u tri celine:

1. Termalna analiza brašna iz semena maline i kupine;
2. Hemijska analiza ulja iz semena maline i kupine;
3. Termalna analiza ulja iz semena maline i kupine.

Termalna analiza brašna iz semena maline i kupine sprovedena je pomoću metoda diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (*DSC*) i termogravimetrije (*TG*). Na *DSC* krivama ispitivanih vrsta brašna karakteristična su tri temperaturska opsega. Prvi temperaturski opseg je od  $-50$  do  $10$  °C i odgovara faznim prelazima triacilglicerola (ulja) prisutnih u semenu. U opsegu od  $-50$  do  $-10$  °C javlja se složen *DSC* signal usled polimornih promena udela nezasićenih molekula triacilglicerola, dok na oko  $10$  °C dolazi do faznog prelaza udela zasićenih molekula triacilglicerola, kod oba brašna. Ulje prisutno u semenu maline počinje da se topi na temperaturi od  $-26,44$  °C, dok se ulje u semenu kupine topi od  $-24,02$  °C. Drugi temperaturski opseg na *DSC* krivama brašna iz semena maline i kupine predstavlja širok endotermni pik od  $35$  do  $140$  °C, a koji je posledica denaturacije proteina prisutnih u ispitivanom semenu, kao i isparavanja vode iz semena. Treća oblast na *DSC* krivama ispitivanih vrsta brašna predstavlja egzotermni proces s početkom na temperaturi od oko  $210$  °C za oba uzorka, koji nastaje usled termo-oksidativnog razlaganja organskih sastojaka brašna (lipida, proteina i polisaharida). *TG* analiza brašna iz semena maline i kupine pokazala je da ovi uzorci gube masu u tri stepena. Prvi stepen je posledica isparavanja vode iz semena na osnovu kojeg je određen sadržaj vlage u ispitivanim uzorcima (oko 6 %). Druga dva stepena gubitka mase odgovaraju termo-oksidativnom razlaganju brašna iz semena maline i kupine. *TG* analiza je pokazala da je sadržaj pepela na  $700$  °C u oba brašna oko 1,4-1,5 %.

Hemijskom analizom ulja iz semena maline i kupine utvrđene su karakteristike ovih ulja (kiselinski, peroksidni, jodni i saponifikacioni broj) pomoću standardnih hemijskih metoda, kao i sastav ulja (procentualni udeo masnih kiselina) pomoću gasno-masene hromatografije. Kiselinski broj, kao pokazatelj sadržaja slobodnih masnih kiselina u sirovom ulju, je manji kod ulja iz semena kupine (2,34 mg KOH/g) u odnosu na ulje iz semena maline (6,44 mg KOH/g). Ulja sa manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina su kvalitetnija, zato što su slobodne masne kiseline

podložnije procesu oksidacije, pa će ulje s većim sadržajem slobodnih masnih kiselina brže oksidovati, a samim tim i izgubiti na kvalitetu. Peroksidni broj, kao pokazatelj primarnih oksidacionih proizvoda, je oko dva puta veći u ulju iz semena maline (9,54 meqO<sub>2</sub>/kg) u odnosu na peroksidni broj dobijen za ulje iz semena kupine (5,21 meqO<sub>2</sub>/g), što ukazuje na to da je ulje iz semena kupine stabilnije u pogledu oksidacije od ulja iz maline. Vrednosti jodnog broja (188,32 mg I<sub>2</sub>/g za ulje iz semena kupine i 162,38 mg I<sub>2</sub>/g za ulje iz semena maline) ukazuju da su ova ulja visoko nezasićena ulja, dok vrednosti saponifikacionog broja (192,30 mg KOH/g za ulje iz semena kupine i 188,59 mg KOH/g za ulje iz semena maline) ukazuju na mogućnost korišćenja ovih ulja u proizvodnji nekih kozmetičkih proizvoda. Gasno-hromatografska merenja su pokazala da je sadržaj nezasićenih masnih kiselina (oleinske, linolne i linoleinske) oko 94-95 % u oba ulja, od toga esencijalnih masnih kiselina (linolne i linoleinske) 80,95 % u ulju iz semena kupine i 83,09 % u ulju iz semena maline. Odnos (ω-6):(ω-3) masnih kiselina (odnos linolne:linoleinske kiseline) je oko 2:1 u ulju iz semena maline i oko 4:1 u ulju iz semena kupine.

Termalnom analizom ulja iz semena maline i kupine određene su njihove termalne karakteristike, oksidativna stabilnost i kinetički parametri procesa oksidacije ( $E_a$ ,  $k$  na 25 i 120 °C). Radi utvrđivanja uticaja sastava ispitivanih ulja (zastupljenost masnih kiselina) na njihove termalne karakteristike i oksidativnu stabilnost, termalnoj analizi su podvrgnute i čiste masne kiseline (palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linoleinska). Termalna analiza (određivanje oksidativne stabilnosti) čistih masnih kiselina omogućila je i da se ispita uticaj antioksidanata, koji su prirodno prisutni u uljima, na oksidativnu stabilnost ulja u odnosu na oksidativnu stabilnost čistih masnih kiselina. Utvrđeno je da se ispitivana ulja tope u temperaturskom opsegu od oko -45 do -15 °C. Kod oba ulja je tokom grejanja brzinom od 2 °C/min utvrđen polimorfizam. Temperature topljenja stabilnog polimorfnog oblika i kristalizacije za ulje iz semena maline iznose -21,29 i -66,32 °C, redom, i niže su od istih temperatura kod ulja iz semena kupine koje iznose -19,03 i -61,36 °C, redom. Ovaj rezultat je posledica većeg stepena nezasićenosti ulja iz semena maline (usled većeg sadržaja linoleinske kiseline), jer povećanje broja dvostrukih veza u molekulima masnih kiselina, utiče tako što smanjuje temperature topljenja i kristalizacije triacilglicerola. Iz istog razloga su i dobijene entalpije topljenja stabilnog polimorfnog oblika i kristalizacije, 63,9 i -25,1 J/g, redom, ulja iz semena maline niže od vrednosti ovih parametara, 72,4 i -29,0 J/g, redom, dobijenih za ulje iz semena kupine. Metodom modulovane diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (MDSC) određene su vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta ispitivanih ulja. One se kreću od 0,7 do 1,0 J/(g·°C) u čvrstom i od 1,7 do 2,0 J/(g·°C) u tečnom stanju za ulje iz semena maline, a za ulje iz semena kupine u čvrstom od 1,5 do 2,1 J/(g·°C) i od 2,1 do 1,6 J/(g·°C) u tečnom stanju. Temperature početka oksidacije pri brzini grejanja od 10 °C/min su 180,16 °C za ulje iz semena maline i 186,37 °C za ulje iz semena kupine. Oksidacija zasićenih masnih kiselina (palmitinske i stearinske) počinje na oko 181-182 °C, dok nezasićene masne kiseline (oleinska, linolna i linoleinska) počinju da oksiduju na nižim temperaturama (118-156 °C). Na osnovu toga, utvrđeno je da su ulja iz semena maline i kupine oksidativno stabilnija u odnosu na čiste nezasićene masne kiseline. S obzirom na činjenicu da su ova ulja visoko nezasićena, njihova bolja oksidativna stabilnost se može pripisati dejstvu antioksidanata prirodno

prisutnih u ispitivanim uljima. Vrednosti kinetičkih parametara ( $E_a$  i  $k$  na 25 i 120 °C) procesa oksidacije ispitivanih ulja, u izotermnim i neizotermnim uslovima, su:  $E_a = 92-102$  kJ/mol,  $k_{25} = (4,50-16,64) \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$  i  $k_{120} = (9,62-13,53) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  za ulje iz semena maline i  $E_a = 96-101$  kJ/mol,  $k_{25} = (3,41-6,09) \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$  i  $k_{120} = (6,68-7,47) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  za ulje iz semena kupine. Konstanta brzine procesa oksidacije ulja iz semena maline je oko 1,5 do 2 puta veća od konstante brzine oksidacije ulja iz semena kupine. Ova činjenica ukazuje da je ulje iz semena maline podložnije procesu oksidacije, a razlog tome je što ovo ulje ima veći stepen nezasićenosti (usled većeg sadržaja linoleinske kiseline) od ulja iz semena kupine. Naime, ispitivanjem oksidativne stabilnosti čistih masnih kiselina, pokazalo se da sa porastom stepena nezasićenosti oksidativna stabilnost masnih kiselina opada.

### C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

U poslednje vreme dosta pažnje se posvećuje što boljem iskorišćavanju poljoprivrednih sirovina pri njihovoj preradi u odgovarajuće prehrambene proizvode. Pri preradi malina i kupina u prehrambenoj industriji za dobijanje nekih proizvoda (sirup, vino, sok, marmelada, žele i dr.) njihovo seme se odbacuje kao nusproizvod. Pokazalo se da ovo seme sadrži značajne količine biološki vrednih komponenti, kao što su: elaginska kiselina, elagitanini, tokoferoli, polifenoli, karotenoidi, nezasićene masne kiseline i dr. (V. Van Hoed, N. De Clercq, C. Echim, M. Andjelkovic, E. Lebe, K. Dewettinck, R. Verhé, *Journal of Food Lipids* 16 (2009) 33; V. Van Hoed, I. Barbouche, N. De Clercq, K. Dewettinck, M. Slah, E. Leber, R. Verhé, *Food Chemistry* 127 (2011) 1848; A. Fazio, P. Jocelijn, J. Meijerink, R.F. Witkamp, B. Gabriele, *Food Chemistry* 140 (2013) 817; E.B. Dimić, V.B. Vujasinović, O.F. Radočaj, O.P. Pastor, *Acta Periodica Technologica* (2012) 1; B.D. Oomah, S. Ladet, D. V. Godfrey, J. Liang, B. Girard, *Food Chemistry* 69 (2000) 187; O. Radocaj, V. Vujasinovic, E. Dimic, Z. Basic, *European Journal of Lipid Science and Technology* 116 (2014) 1015). Vodeni ekstrakti iz semena maline su pokazali inhibicioni efekat na proliferaciju ćelija raka, a inhibicija je bila u korelaciji sa koncentracijom elaginske kiseline (Z. Juranic, Z. Zizak, S. Tasic, S. Petrovic, S. Nidzovic, A. Leposavic, T. Stanojkovic, *Food Chemistry* 93 (2005) 39). Ekstrakt iz semena kupine, kao i čiste polifenolne komponente izolovane iz njega pokazuju zaštitnički efekat na citogenetska oštećenja u ljudskim limfocitima (D. Gođevac, V. Tešević, V. Vajs, S. Milosavljević, M. Stanković, *Journal of Food Science* 76 (2011) 1039). Zbog ovakvih karakteristika semena maline i kupine, proizvodi kao što su brašno i ulje iz semena, nalaze primenu u farmaciji, kozmetičkoj industriji i za dobijanje zdrave hrane. Da bi ovi proizvodi mogli u potpunosti da se iskoriste, neophodno je da se ispituju, ne samo kvalitativni i kvantitativni sastav semena, već i promene koje mogu da nastanu u njima pri različitim uslovima u procesu proizvodnje i skladištenja. Upravo rezultati hemijske i termalne analize semena, koji su dobijenu u okviru ove disertacije, daju jednu kompletnu sliku o karakteristikama i promenama koje se dešavaju u ispitivanim semenima kada se ona izlože određenom temperaturnom tretmanu.

**Termalna analiza semena maline i kupine DSC metodom pokazala je da se fazni prelazi udela nezasićenih molekula triacilglicerola prisutnih u semenu odvijaju na nižim temperaturama u odnosu na fazne prelaze udela zasićenih molekula triacilglicerola.** Pri ispitivanju palminog ulja *Tan* i saradnici (*C.P. Tan, Y.B. Che Man, Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 143) su na DSC krivi u fazi grejanja ulja dobili dva endotermna pika, od kojih su pik na nižoj temperaturi pripisali topljenju triacilglicerola bogatih oleinskom kiselinom (frakcija nezasićenih molekula triacilglicerola), a pik na višoj temperaturi topljenju triacilglicerola bogatih stearinskim kiselinom (frakcija zasićenih molekula triacilglicerola). Slične rezultate (razdvojene endotermne pikove usled topljenja zasićene i nezasićene frakcije molekula triacilglicerola) dobili su i *Chatziantoniou* i saradnici (*S.E. Chatziantoniou, D.J. Triantafillou, P.D. Karayannakidis, E. Diamantopoulos, Thermochimica Acta* 576 (2014) 9) pri topljenju grčkog devičanskog maslinovog ulja. **Termalnom analizom brašna iz semena maline i kupine utvrđene su temperature na kojima triacilgliceroli prisutni u semenu počinju da se tope (-26,44 °C za seme maline i -24,02 °C za seme kupine).** Poznavanje ovih temperatura je važno pri određivanju uslova u kojima će se skladištiti malina i kupina, a samim tim i njihovo seme, do upotrebe, jer je bitno da u toku skladištenja triacilgliceroli prisutni u semenu budu u čvrstom stanju. *Dimić* i saradnici (*E.B. Dimić, V.B. Vujasinović, O.F. Radočaj, O.P. Pastor, Acta Periodica Technologica* (2012) 1; *O. Radocaj, V. Vujasinovic, E. Dimic, Z. Basic, European Journal of Lipid Science and Technology* 116 (2014) 1015) su skladištili plodove maline i kupine osam meseci na -18 °C do upotrebe, dok su plodovi maline i kupine, korišćeni u ovom radu, čuvani mesec dana na -20 °C. Kao rezultat toga, *Dimić* i saradnici su dobili ulja iz semena maline i kupine slabijeg kvaliteta (na osnovu vrednosti kiselinskog broja) od ulja dobijenih u okviru ove doktorske disertacije, jer je deo triacilglicerola u semenu tokom skladištenja bio u tečnom stanju, pa samim tim i podložniji enzimskoj hidrolizi.

Termalnom analizom griza *Cuq* i *Lcard-Verniere* (*B. Cuq, C. Icard-Vernière, Journal of Cereal Science* 33 (2001) 213) su našli endotermne pikove (između 41 i 54 °C) na DSC krivama koje su pripisali raskidanju slabo energetskih interakcija proteina, odnosno, denaturaciji proteina prisutnih u grizu. *Rouilly* i saradnici (*A. Rouilly, O. Orliac, F. Silvestre, L. Rigal, Polymer* 42 (2001) 10111) su ispitivali uzorke proteina iz suncokreta, pri čemu su usled njihove denaturacije detektovali na DSC krivama endotermni pik na oko 60 °C. Proteini iz soje usled denaturacije pokazuju mali endotermni pik na oko 52 °C (*C.H. Tang, S.M. Choi, C.Y. Ma, International Journal of Biological Macromolecules* 40 (2007) 96). **Na DSC krivama vodenih ekstrakata iz semena maline i kupine detektovani su endotermni pikovi na oko 46 °C, koji se u skladu sa literaturnim podacima mogu pripisati denaturaciji proteina prisutnih u ispitivanom semenu.**

*Fontanari* i saradnici (*G.G. Fontanari, J.P. Batistuti, G. Bannach, I.A. Pastre, E.Y. Ionashiro, F.L. Fertoni, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83 (2006) 709; *G.G. Fontanari, J.M. Martins, M. Kobelnik, I.A. Pastre, J.A.G. Arêas, J.P. Batistuti, F.L. Fertoni, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 108 (2011) 141) su TG metodom ispitivali frakcije proteina izolovanih iz semena belog lupina (*Lupinus albus*) i guave (*Psidium guajava*) i utvrdili da termalna razgradnja ovih proteina počinje na 208 i 205 °C, redom. *Santos* i saradnici (*J.C.O. Santos, I.M.G. dos Santos,*

A.G. de Souza, S. Prasad, A.V. dos Santos, *Journal of Food Science* 67 (2002) 1393) su utvrdili da termo-oksidativno razlaganje osam vrsta jestivih biljnih ulja počinje u temperaturskom opsegu od 196 do 227 °C. **Termalnom analizom brašna iz semena maline i kupine u okviru ove disertacije utvrđeno je da njihovo termo-oksidativno razlaganje počinje na oko 210 °C, pri čemu se razlažu organski sastojci brašna (lipidi, proteini i polisaharidi).**

U literaturi se sreću podaci da seme jagodastog voća sadrži od 11-23 % ulja, kao i da su ulja dobijena iz ovog semena bogata nezasićenim masnim kiselinama, a naročito esencijalnim masnim kiselinama (linolna i linoleinska kiselina) (B.S. Bushman, B. Phillips, T. Isbell, B. Ou, J.M. Crane, S.J. Knapp, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) 7982; O. Radocaj, V. Vujasinovic, E. Dimic, Z. Basic, *European Journal of Lipid Science and Technology* 116 (2014) 1015; A. Šučurović, N. Vukelić, L. Ignjatović, I. Brčeski, D. Jovanović, *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (2009) 1133; B.D. Oomah, S. Ladet, D.V. Godfrey, J. Liang, B. Girard, *Food Chemistry* 69 (2000) 187; V. Van Hoed, I. Barbouche, N. De Clercq, K. Dewettinck, M. Slah, E. Leber, R. Verhé, *Food Chemistry* 127 (2011) 1848; Y. Xu, Y. Zhang, M. Chen, P. Tu, *Food Chemistry* 99 (2006) 586). U poslednjih par decenija velika pažnja je posvećena ispitivanju uticaja esencijalnih masnih kiselina na zdravlje ljudi i prevenciju različitih bolesti (J.P. SanGiovanni, S. Parra-Cabrera, G.A. Colditz, C.S. Berkey, J.T. Dwyer, *Pediatrics* 105 (2000) 1292; Z. Friedman, A. Danon, M.T. Stahlman, J.A. Oates, *Pediatrics* 58 (1976) 640; J.J.R. Pardauil, L.K.C. Souza, F.A. Molfetta, J.R. Zamian, G.N. Rocha Filho, C.E.F. Da Costa, *Bioresource Technology* 102 (2011) 5873). Takođe, bitan faktor kada su u pitanju esencijalne masne kiseline jeste odnos ( $\omega$ -6):( $\omega$ -3) masnih kiselina. Manjak  $\omega$ -3 masnih kiselina u ishrani u odnosu na količinu  $\omega$ -6 kiselina smatra se uzrokom različitih bolesti (W.J. Aronson, J.A. Glaspy, S.T. Reddy, D. Reese, D. Heber, D. Bagga, *Urology* 58 (2001) 283; V. Maillard, P. Bougnoux, P. Ferrari, M.L. Jourdan, M. Pinault, F. Lavillonnière, G. Body, O. Le Floch, V. Chajès, *Int. J. Cancer* 98 (2002) 78; B. Villa, *Pharmacological Research* 45 (2002) 475). **Gasno-hromatografska analiza ulja iz semena maline i kupine pokazala je da su ova ulja visoko nezasićena i bogata esencijalnim masnim kiselinama, kao i da imaju nizak odnos ( $\omega$ -6):( $\omega$ -3) masnih kiselina (oko 2:1 u ulju iz semena maline i oko 4:1 u ulju iz semena kupine). Sve ove činjenice jasni su pokazatelji mogućeg preventivnog i blagotvornog dejstva ovih ulja na zdravlje ljudi.**

Temperaturski opseg topljenja/kristalizacije i oblik pikova na DSC krivama pri zagrevanju/hlađenju ulja je rezultat polimorfizma ulja, termalne istorije uzorka i termalnih procesa koji se odvijaju na bliskim temperaturama (pa dolazi do preklapanja njihovih DSC signala). Zbog svog složenog i jedinstvenog sastava (pre svega velike raznovrsnosti molekula triacilglicerola, kao i njihove različite zastupljenosti), svako ulje će pri topljenju/kristalizaciji dati DSC krivu jedinstvenog izgleda (C.P. Tan, Y.B. Che Man, *Food Chemistry* 76 (2002) 89; C.P. Tan, Y.B. Che Man, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 143). Temperatura topljenja triacilglicerola zavisi od stepena zasićenosti masnih kiselina u njihovim molekulima. Triacilgliceroli s većim stepenom nezasićenosti se tope na nižim temperaturama. Porast stepena nezasićenosti molekula triacilglicerola praćen je i smanjenjem njihove entalpije topljenja (A.L.

Márquez, M.P. Pérez, J.R. Wagner, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 90 (2012) 467; S. Sathivel, W. Prinyawiwatkul, I.I. Negulescu, J.M. King, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (2008) 291; C.P. Tan, Y.B. Che Man, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (1999) 1047). U literaturi se sreću različite vrednosti temperaturskih opsega topljenja u zavisnosti od vrsta ulja. Kaisersberger (E. Kaisersberger, *Thermochimica Acta* 151 (1989) 83) je za četiri biljna ulja (suncokretovo, laneno, maslinovo i groždano) našao da se tope u intervalu od -60 do 9 °C, dok je za industrijski prerađene masti (maslac, poboljšano ulje iz kokosa) našao da se tope u opsegu od -30 do 50 °C. Kod ulja iz čička i semenki grožđa Kaisersberger je detektovao pojavu polimorfizma. Tolstorebrov i saradnici (I. Tolstorebrov, T.M. Eikevik, M. Bantle, *Food Research International* 55 (2014) 303) su pokazali da se neka od ribljih ulja (iz haringe, skuše, pastrmke i lososa) tope u temperaturskom opsegu od oko -92 do 23 °C, a kod ulja iz pastrmke i lososa tokom topljenja detektovani su polimorfizam. **Termalnom analizom ulja iz semena maline i kupine u okviru ove disertacije utvrđeno je da se ova ulja tope u temperaturskom opsegu od oko -45 do -15 °C i kod oba ulja je detektovan polimorfizam.**

DSC metoda je u poslednje vreme jedna od najčešće korišćenih metoda za procenu oksidativne stabilnosti, kao i za određivanje kinetičkih parametara ( $E_a$ ,  $A$  i  $k$ ) procesa oksidacije različitih tipova ulja (A. Adhvaryu, S.Z. Erhan, Z.S. Liu, J.M. Perez, *Thermochimica Acta* 364 (2000) 87; S. Arain, S.T.H. Sherazi, M.I. Bhangar, F.N. Talpur, S.A. Mahesar, *Thermochimica Acta* 484 (2009) 1; G. Litwinienko, A. Daniluk, T. Kasprzycka-guttman, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (1999) 655; C.P. Tan, Y.B. Che Man, J. Selamat, M.S.A. Yusoff, *Food Chemistry* 76 (2002) 385; V.B. Borugadda, V. V. Goud, *Thermochimica Acta* 577 (2014) 33; S.I. Martínez-Monteagudo, M.D.A. Saldaña, J.J. Kennelly, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107 (2011) 973). Konstanta brzine procesa oksidacije ulja pokazala se kao jedan od najpogodnijih parametara za procenu oksidativne stabilnosti ulja (J. Thurgood, R. Ward, S. Martini, *Food Research International* 40 (2007) 1030). Vrednosti konstanti brzina procesa oksidacije (na 120 °C), koje mogu da se nađu u literaturi, za maslinovo i suncokretovo ulje (danas jedna od komercijalno najzastupljenijih ulja) su:  $k_{120,masl.}=0,015-0,090 \text{ min}^{-1}$  i  $k_{120,sunc.}=0,014 \text{ min}^{-1}$  (E. Ostrowska-Ligeza, W. Bekas, D. Kowalska, M. Lobacz, M. Wroniak, B. Kowalski, *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (2010) 268; C.P. Tan, Y.B. Che Man, J. Selamat, M.S.A. Yusoff, *Food Chemistry* 76 (2002) 385). **Vrednosti konstanti brzina procesa oksidacije ulja iz semena maline i kupine izračunate u ovoj doktorskoj disertaciji su iste ili manje od konstanti brzina oksidacije maslinovog i suncokretovog ulja. Ova činjenica ukazuje na to da ulja ispitivana u ovoj disertaciji imaju relativno dobru oksidativnu stabilnost, bez obzira na to što su visoko nezasićena ulja.** Razlog za to je najverovatnije u tome što ulja iz semena maline i kupine imaju veoma visok sadržaj antioksidanata (O. Radocaj, V. Vujasinovic, E. Dimic, Z. Basic, *European Journal of Lipid Science and Technology* 116 (2014) 1015; V. Van Hoed, N. De Clercq, C. Echim, M. Andjelkovic, E. Leber, K. Dewettinck, R. Verhé *Journal of Food Lipids* 16 (2009) 33; B.D. Oomah, S. Ladet, D. V. Godfrey, J. Liang, B. Girard, *Food Chemistry* 69 (2000) 187). Tan i saradnici (C.P. Tan, Y.B.C. Man, J. Selamat, M.S.A. Yusoff, Y.B. Che Man, J. Selamat, M.S.A. Yusoff, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (2001) 1133) su dobili slične rezultate

za ulje iz susama, koje je takođe visoko nezasićeno ulje, ali sa veoma dobrom oksidativnom stabilnošću zbog visokog sadržaja antioksidanata. **Visok sadržaj antioksidanata u uljima iz semena maline i kupine, takođe je najverovatniji razlog što ova ulja imaju veću oksidativnu stabilnost od oksidativne stabilnosti čistih nezasićenih masnih kiselina (iako u svom sastavu imaju oko 95 % nezasićenih masnih kiselina).** Upravo to je još jedan od razloga (pored visokog sadržaja esencijalnih masnih kiselina i povoljnog odnosa ( $\omega$ -6):( $\omega$ -3) masnih kiselina) što je bolje da se pri proizvodnji zdrave (funkcionalne) hrane koriste ova ulja nego čiste esencijalne masne kiseline.

#### **D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije**

Rezultati doktorske disertacije Darka Micića publikovani su u: dva rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), dva rada u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51), kao i u vidu 5 saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampanih u celini (M33).

##### **Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):**

1. **D. Micić, S. Ostojić, M. Simonović, G. Krstić, L. Pezo, B.R. Simonović**, Kinetics of blackberry and raspberry seed oils oxidation by DSC, *Thermochimica Acta* 601 39-44 (2015). **IF:2.392** [doi:10.1016/j.tca.2014.12.018](https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.018)
2. **D. Micić, S. Ostojić, M. Simonović, L. Pezo, B.R. Simonović**, Thermal behavior of raspberry and blackberry seed flours and oils, *Thermochimica Acta* 617 21-27 (2015). **IF:2.392** [doi:10.1016/j.tca.2015.08.017](https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.017)

##### **Radovi u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)**

1. **D. Micić, S. Ostojić, M. Simonović, L. Pezo, B. Simonović**, Kinetics of non-isothermal oxidation of raspberry and blackberry seed oils by DSC, *Journal on processing and energy in agriculture* 19 (4) 202-205 (2015). ISSN 1821-4487
2. **D. Micić, S. Ostojić, M. Simonović, B.R. Simonović**, Thermal behavior of raspberry and blackberry seed oils followed by DSC *Journal on processing and energy in agriculture* 18 (5) 204-206 (2014). ISSN 1821-4487

##### **Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini (M33):**

1. **D. Micić, S. Ostojić, M. Simonović, L. Pezo, B. Simonović**, Kinetics of non-isothermal oxidation of raspberry and blackberryseed oils by DSC, 4th International conference sustainable postharvest and food technologies - INOPTEP 2015 and 27th National



conference processing and energy in agriculture - PTEP 2015, Divčibare, Serbia, April 19–24, 2015, Proceedings, pp: 144-148. ISBN: 978-86-7520-333-9

2. **D. Micić**, S. Ostojić, M. Simonović, B. Simonović, Fatty acid composition and oxidation kinetic of raspberry and blackberry seed oils, 4<sup>th</sup> Workshop of specific methods for food safety and quality - Physical chemistry 2014 Satelite Event, Belgrade, Serbia, September 23, 2014, Proceedings, pp: 21-23. ISBN 978-86-7306-124-5
3. **D. Micić**, S. Ostojić, M. Simonović and B. R. Simonović, Thermal characteristics and oxidative stability of raspberry and blackberry seed oils followed by DSC, 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry - Physical chemistry 2014, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, Proceedings, pp: 973-976. ISBN 978-86-82475-30-9
4. **D. Micić**, S. Ostojić, M. Simonović, M. Dojčinović, S. Hranisavljević, B.R. Simonović, Thermal analysis of raspberry and blackberry seed flour, 11<sup>th</sup> International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry - Physical chemistry 2012, Belgrade, Serbia, September 24-28, 2012, Proceedings, Volume 2, pp: 751-753. ISBN 978-86-82475-28-6
5. **D. Micić**, S. Ostojić, M. Simonović, L. Pezo, M. Dojčinović, S. Hranisavljević, B.R. Simonović, Thermal behavior of raspberry and blackberry seed flour followed by MDSC, Regional Biophysics Conference 2012, Kladovo-Beograd, Serbia, September 03-07, 2012, Proceedings, pp: 74-76. ISBN 978-86-904161-1-0

## **E. Zaključak komisije**

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata Darka Micića, master fizikohemičara, prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, kao i hemijske kinetike i termodinamike. Delovi disertacije kandidata publikovani su u vidu 2 rada u istaknutom međunarodnom časopisu, 2 rada u vodećem časopisu nacionalnog značaja, kao i u vidu 5 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampana u celini. Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju Darka Micića, master fizikohemičara, pod naslovom:

**“Hemijska i termalna analiza semena jagodastog voća”**

i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije, rad prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičkohemijskih nauka i odobri javnu odbranu doktorske disertacije.

**ČLANOVI KOMISIJE:**

---

dr Ljiljana Damjanović  
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Branislav Simonović  
naučni savetnik Instituta za opštu i fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Vera Dondur  
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Miroslav Vrvić  
redovni profesor Hemijskog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu

U Beogradu, 18.03.2016.