Utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenke crnog kima na proizvodnju ulja

Čop, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:344493

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Marija Čop

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE CRNOG KIMA NA PROIZVODNJU ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambenu tehnologiju
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija masti i ulja
Tema rada je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 20. srpnja 2020.
Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE CRNOG KIMA NA PROIZVODNJU ULJA

Marija Čop

Sažetak:
U ovom radu istraživan je utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki crnog kima na proizvodnju ulja te njegovu kvalitetu. Prešanje sjemenki crnog kima provedeno je na laboratorijskoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja te su tako dobivena tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom prešanja mijenjani su procesni parametri: temperatura glave preše, brzina pužnice, te nastavak za izlaz pogače. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje dobivenog sirovog ulja te filtriranje. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja crnog kima provedeno je ispitivanje udjela ulja u pogači metodom po Soxhlet-u. Rezultati pokazuju da je primjenom nastavka za izlaz pogače veličine 6 mm, temperature 110 °C te frekvencije elektromotora 20 Hz dobivena najveća količina sirovog i finalnog hladno prešanog ulja crnog kima.

Ključne riječi: crni kim, hladno prešanje, ulje crnog kima, procesni parametri

Rad sadrži: 59 stranica
15 slika
6 tablica
0 priloga
45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

1.	doc. dr. sc. Antun Jozinović	predsjednik
2.	prof. dr. sc. Tihomir Moslavac	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Ante Lončarić	član
4.	prof. dr. sc. Stela Jokić	zamjena člana

Datum obrane: 27. listopada 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food technology
Subdepartment of Food engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of Oils and Fats
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. 9 held on July 20.2020.
Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

THE INFLUENCE OF COLD PRESSING PARAMETERS OF BLACK CUMIN SEEDS ON OIL PRODUCTION

Marija Čop

Summary:
In this study we have monitored the influence of process parameters on the efficiency of the pressing black cumin seed production of cold pressed oil and its quality. Black cumin seeds pressing was carried out on laboratory screw press for production of cold pressed vegetable oils. Three products were obtained by pressing black cumin seeds: unpurified crude oil, oil sludge and cake. During the pressing process, the process parameters changed: temperature pf the press heating head at the outlet of cake, the frequency of the electric motors and the extension that regulates the size of the opening press head. After the process of pressing, natural sedimentation and vacuum filtration were conducted on unpurified crude oil. By using standard methods, we determined the parameters of oil quality: peroxide value, free fatty acid, the proportion of moisture and volatile matter and insoluble impurities. The amount of oil in the seeds and residual oil in the cake was determined by the Soxhlet method to determine the production efficiency of cold-pressed black cumin oil. The results show that the highest amount of crude and final cold-pressed black cumin oil was obtained by applying a 6 mm extension that regulates the size of the opening press head with a temperature of 110 ° C and a frequency of 20 Hz.

Key words: black cumin, black cumin oil, process parameters

Thesis contains: 59 pages
15 figures
6 tables
0 supplements
45 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	Antun Jozinović, PhD, assistant prof.	chair person
2.	Tihomir Moslavac, PhD, full prof.	supervisor
3.	Ante Lončarić, PhD, assistant prof.	member
4.	Stela Jokić, PhD, full prof.	stand-in

Defense date: October 27, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Najveća zahvala mojim roditeljima koji su mi bili velika podrška cijeli život, pa tako i za vrijeme studiranja. Hvala braći i sestrama koji su mi pomogli na svaki način, uvijek bili uz mene i učinili ovo razdoblje što bezbrižnijim. Također hvala bakama, svoj široj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na svim savjetima i velikoj pomoći pri samoj izradi ovog rada.

Također veliko hvala tehničarki gđi. Danieli Paulik za pomoć pri izvođenju eksperimentalnog dijela i prijateljskoj atmosferi u laboratoriju.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA 4

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine 4

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine 5

2.1.3. Crni kim 11

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE 17

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA 22

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA 26

3. EKSPERIMENTALNI DIO 28

3.1. ZADATAK 29

3.2. MATERIJALI I METODE 29

3.2.1. Materijali 29

3.2.2. Metode rada 32

3.2.2.1 Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači 32

3.2.2.2 Određivanje parametara kvalitete ulja 33

4. REZULTATI 37

5. RASPRAVA 41

6. ZAKLJUČCI 46

7. LITERATURA 48

Popis oznaka, kratica i simbola

F	Frekvencija elektromotora
SMK	Slobodne masne kiseline
Pbr	Peroksidni broj
T	Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače
N	Veličina otvora glave preše

1. UVOD

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, samo mehaničkim postupcima, bez primjene topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/19).
Pripadaju skupini tzv. jestivih nerafiniranih ulja što nam govori da je isključen proces rafinacije čime su u dobivenom ulju maksimalno očuvani poželjni prirodni sastojci ulja.

Sjemenke crnog kima (*Nigella sativa* L.) stoljećima su se upotrebljavale za očuvanje zdravlja i liječenje raznih bolesti. Drevni Egipćani koristili su ih kao univerzalni lijek i sredstvo za očuvanje mladosti, o čemu svjedoče sačuvani primjerci bočica s uljem proizvedenim iz sjemenki crnog kima pronađeni u Tutankamonovoj grobnici. Rimljani su ih, osim u ljekovite svrhe, koristili i kao začin, a Dioskorides je pripravke s crnim kimom primjenjivao kao lijek protiv glavobolje, zubobolje i crijevnih parazita. Spominje ga i Biblija kao sastojak kruha koji ublažava nadutost i liječi bolesti pluća i želuca.
Na prijelazu u novo tisućljeće crni kim je stekao poseban ugled koji se sve više temelji na znanstvenim dokazima i svakodnevnim potvrdama snažne farmakološke aktivnosti sastavnica njegovog ulja koje se sve češće stavlja na tržište kao dodatak prehrani te sredstvo za njegu i oporavak kože. Njegovo ljekovito djelovanje potaknulo je proizvodnju široke palete proizvoda u skupini dodataka prehrani i kozmetičkih pripravaka.

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja crnog kima na proizvodnju ulja te na njegovu kvalitetu. Prešanje je provedeno na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši. Tijekom prešanja mijenjana je temperatura zagrijavanja glave preše na izlazu pogače, veličina otvora glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice). Prešanjem crnog kima dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, pogača i uljni talog. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog ulja, te je na uzorcima provedena vakuum filtracija kako bi se ulje odvojilo od uljnog taloga.
Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i isparljivih tvari. Metodom po Soxhlet-u određena je količina ulja u sjemenkama crnog kima i pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje sirovog ulja prešanjem.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Gotovo sve biljke u sjemenu ili plodu sadrže bar male količine ulja i masti, u nekim slučajevima udio seže i do 70 %. Sirovina koja služi za dobivanje ulja treba ispunjavati dva osnovna uvjeta:

- mora imati minimalan udio ulja kako bi njegovo izdvajanje bilo ekonomski prihvatljivo,
- biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju (Dimić, 2005.).

Postoje i izuzetci u slučaju posebnih sirovina čije ulje ima specifične karakteristike, pri čemu se sirovina u ovom slučaju koristi za proizvodnju specijalnih ulja. (Dimić, 2005.).

Osnovna podjela ulja prema podrijetlu sirovine podrazumijeva ulja i masti iz mesnatog dijela ploda kao što su maslinovo, palmino, avokadovo ulje i dr. Daljnja podjela je prema dominirajućim masnim kiselinama, točnije po podrijetlu sjemena:

- ulja i masti iz sjemena/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama,
- laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice...),
- masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac..),
- ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje),
- ulja oleinske kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, repica...),
- ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja).

Ulja i masti prema porijeklu biljke:

- ulja iz leguminoza (kikiriki, soja...),
- ulja krstašica (repica, slačica..) (Bockisch, 1998.).

U svijetu se za dobivanje ulja koristi više od 20 vrsta, pri čemu samo 12 uljarica ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Način dobivanja ulja ovisi o ulozi koje to ulje ima kao finalni proizvod, no prvenstveno je najbitnija sirovina koja se koristi pri proizvodnji, točnije njezina kvaliteta. Kvaliteta sirovine je

dakle iznimno važna jer utječe na kvalitetu finalnog proizvoda. Tijekom hladnog prešanja nema faze koja omogućuje odstranjivanje nečistoća i nepoželjnih komponenata iz ulja te su kriteriji za kvalitetu sirovine za takav tip procesa stroži.

Pri određivanju kvalitete sirovine za proizvodnju hladno prešanih ulja treba obuhvatiti nekoliko aspekata kao što su: osiguranje kvalitete tijekom proizvodnje same sirovine, očuvanje kvalitete sirovine tijekom skladištenja, prerade i pripreme za izdvajanje ulja, te sprječavanje kontaminacije sirovine nepoželjnim ili toksičnim tvarima (Dimić, 2005.).

Da bi svi navedeni uvjeti bili zadovoljeni potrebno je voditi brigu tijekom cijelog ciklusa od proizvodnje do finalnog proizvoda, a to podrazumijeva:

- odabir sirovine (vrsta, sorta, hibrid...),
- uvjeti proizvodnje sirovine (organska proizvodnja, zaštita bilja,...),
- uvjeti žetve, transporta, čišćenja, sušenja,
- primjena kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine,
- kontrolu kvalitete sirovine do i tijekom prerade (Dimić, 2005.).

Sve ove mjere osiguravaju maksimalnu, odnosno zadovoljavajuću kvalitetu sirovine za dobivanje hladno prešanih ulja u vidu zakonskih propisa i uvjeta kvalitete (Dimić, 2005.).

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kako bi ulje kao finalni proizvod imalo sve potrebne kvalitete i bilo u skladu s propisima, neophodno je kontrolirati kvalitetu same sirovine ispitivanjem svake dopremljene količine. Osnovni cilj kontrole svake dopremljene sirovine je:

- dobivanje kompletne slike šarže,
- utvrđivanje je li sirovina pogodna za proizvodnju hladno prešanih ulja,
- utvrđivanje tehnološke kvalitete sirovine uvjetima prešanja,
- stvaranje jednolične mase sirovine sastavljene od jedne ili više šarži iste ili slične kvalitete (Dimić, 2005.).

Sjemena masa sadrži različite primjese, mikroorganizme, žive insekte i određenu količinu zraka. Navedeni faktori utječu na biokemijske procese u sjemenu te mogu uzrokovati kvarenje sjemene mase.

Cjelokupna kontrola kvalitete sirovine stoga obuhvaća kontrolu:

- senzorskih svojstava – fiziološkog stanja,
- zdravstveno-higijenske ispravnosti,
- tehnološke kvalitete,
- kemijske kvalitete sjemene mase,
- i mikrobiološku kvalitetu (Dimić, 2005.).

Senzorska kvaliteta sirovine

Određivanje boje, mirisa, okusa i izgleda sjemenke podrazumijevamo pod senzorskom analizom sjemenke uljarica.



Slika 1 Sjemenke crnog kima (karakterističan izgled, boja, miris i okus) (Web 1.)

Boja svake zrele sirovine je karakteristična za određenu vrstu, sortu ili hibrid (**Slika 1**), a svako odstupanje od karakteristične boje ukazuje na promjenu kvalitete same sirovine. Boja koja nije karakteristična za određenu sirovinu može značiti prisustvo veće količine nedozrele sirovine, prisustvo većih količina raznih primjesa ili na proces samozagrijavanja tijekom čuvanja sirovine. Samozagrijavanje zrnene mase događa se spontano uslijed fizioloških promjena i slabe predaje topline okolnom sjemenu, samim time dolazi do povećanja temperature i većeg

sadržaja vlage uskladištene sirovine. Promjenu boje mogu uzrokovati i mikroorganizmi koji se razvijaju na površini sirovine (npr. plijesni). Ako se ulje dobiva iz takve sirovine imat će slabiju kvalitetu i tamniju boju. Određivanje boje sirovine vrši se vizualnim promatranjem cijele sirovine, ali i njezinog presjeka (Dimić, 2005.).

Miris je također senzorsko svojstvo koje je karakteristično za svaku pojedinu vrstu sirovine. Kako bi se procijenila kvaliteta sirovine važnije je ustanoviti odakle nekarakterističan miris potječe, tj. kako je došlo do promjene mirisa. Nepoželjne promjene mirisa mogu nastati uslijed razvoja mikroorganizama i plijesni, prisustva štetočina ili iz okoline (miris skladišta, aromatičnih primjesa, biljaka, vozila i dr.). Miris se određuje trljanjem sjemenki između dlanova te naknadnim mirisanjem. (Karlović i Andrić, 1996.; Dimić, 2005.).

Okus većine uljarica može se okarakterizirati kao neutralan, ili je svojstven određenoj vrsti. Razni okusi kao što su: gorak, kiseli, oštar, sladak, a naročito okus na užeglo, nisu svojstveni ovoj sirovini. Nesvojstven okus je najčešće rezultat raznih procesa kvarenja: oksidacijskih, hidrolitičkih, enzimskih, mikrobioloških, čiji je rezultat razgradnja lipida, proteina, fosfatida i dr. komponenti (Dimić, 2005.). Okus sirovine određuje se u očišćenoj, oljuštenoj sjemenki žvakanjem u različitim dijelovima usne šupljine sa zatvorenim ustima (Karlović i Andrić, 1996.).

Procjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine, iako metode mogu biti subjektivne, dobiva se opći dojam o fiziološkom i zdravstvenom stanju, kao i o svježini sirovine. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja upravo su kvaliteta i zdravstveno stanje sirovine odlučujući čimbenik (Dimić, 2005.).

Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine

Provjera zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja se provodi prema odredbama važećeg Zakona. Uzimanje uzoraka za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti i kvalitete se bitno razlikuju. Dok je kod utvrđivanja kvalitete sirovine uzimanje reprezentativnog uzorka imperativ, kod zdravstvene ispravnosti uzorak može, a i ne mora biti reprezentativan. U ovom slučaju niti jedan uzorak ne smije imati kritičnu manu koja bi ugrozila zdravlje potrošača, tj. svaki uzorak mora biti zdravstveno ispravan. Zbog toga su doneseni

posebni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci i dr. u sirovinama prehrambene industrije (Karlović i Andrić, 1996.).

Tehnološka kvaliteta sirovine

Tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju jestivih ulja određuje se na bazi rezultata kemijskih analiza tri osnovna pokazatelja:

- sadržaj vlage (vode),
- sadržaj ulja i
- sadržaj nečistoća.

Osim ovih parametara može se utvrđivati i sadržaj proteina, celuloze te omjer ljuske i jezgre (Dimić, 2005.).

Sadržaj vlage

Sadržaj vlage predstavlja količinu slobodne i vezane vode, a izražava se u postotcima. Poznavanje sadržaja vlage u sirovini bitno je kako bi se osiguralo pravilno skladištenje, proces prerade te na kraju dobila zadovoljavajuća kvaliteta finalnog ulja. Stoga je sadržaj vlage definiran za svaku uljaricu, a svako odstupanje može dovesti do neželjenih promjena, pa tako povišen sadržaj vode dovodi do:

- ubrzanog mikrobiološkog kvarenja, bržeg razvoja plijesni i drugih mikroorganizama,
- povećane kiselosti i sadržaja slobodnih masnih kiselina,
- pojave neugodnog masira i okusa sirovine,
- pojačanog razlaganja organskih tvari što dovodi do gubitka dijela suhe tvari,
- intenzivnijih biokemijskih procesa kao što je disanje sirovine - samozagrijavanje zrnene mase (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Cilj proizvodnje svih vrsta jestivih ulja je spriječiti ove nepoželjne procese. Da bi se to postiglo prije svega je bitno sirovinu prije skladištenja osušiti ispod kritične vlage. Kritična vlaga je onaj sadržaj vlage pri kojem se sirovina nalazi u stanju anabioze, odnosno, granična vrijednost vlage iznad koje započinju intenzivni biokemijski procesi, a ovisi o sadržaju ulja u sirovini (što je veći sadržaj ulja, kritična vlaga je manja) (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.).

Za određivanje sadržaja vlage i u sirovini postoji više metoda koje se dijele na referentne i rutinske. Najraširenija standardna referentna metoda za određivanje sadržaja vlage je gravimetrijska metoda koja daje vrlo točne rezultate, ali joj je nedostatak duži postupak određivanja (ISO 665:2003.).

Sadržaj ulja

Jedan od najznačajnijih pokazatelja kvalitete je upravo sadržaj ulja u sirovini. Pomoću njega se izračunava ekonomska i materijalna bilanca prerade. Standardna referentna metoda za određivanje udjela ulja se temelji na ekstrakciji ulja s organskim otapalima, nakon čega slijedi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

Sadržaj nečistoća

Nečistoće su sve strane tvari organskog ili anorganskog podrijetla koje se nalaze u masi sirovine za proizvodnju ulja. Organske nečistoće su strano sjeme, dijelovi biljaka i sl., a anorganske nečistoće mogu biti zemlja, prašina, kamenčići, komadići metala i sl. (Čorbo, 2008.). One se iz uzorka izdvajaju:

- ručnim prebiranjem pomoću pincete kod referentne metode (ISO 658:2003.),
- prosijavanjem i aspiracijom kod brzih metoda (Karlović i Andrić, 1996.).

Sadržaj ljuske

Ljuska je omotač koji štiti sjemenku od raznih vanjskih utjecaja i uglavnom je celuloznog sastava. Količina ljuske u sirovini ima izuzetan značaj za dobivanje hladno prešanih ulja jer utječe na efikasnost prešanja, kvalitetu i senzorska svojstva ulja i udio proteina u pogači (Dimić, 2005.). Ljuska tijekom prešanja može apsorbirati znatnu količinu ulja te ju je prije procesa prešanja poželjno ukloniti. S obzirom na debljinu ljuske, čvrstoću i otpornost na ljuštenje bira se i konstrukcija uređaja za ljuštenje.

Kemijska kvaliteta sirovine

Kiselost i oksidacijsko stanje ulja su najvažniji pokazatelji kemijske kvalitete sirovine namijenjene za proizvodnju hladno prešanog ulja te oni neposredno odlučuju je li sirovina pogodna za prešanje ili ne.

Ulja i masti lako i vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama (kemijskim reakcijama, enzimskim i mikrobiološkim procesima), a koja vrsta kvarenja i kada će nastupiti ovisi o vrsti ulja i uvjetima čuvanja istog. Bez obzira o kojoj vrsti kvarenja se radi, posljedice su uvijek iste: stvaranje razgradih produkata koji pogoršavaju senzorska svojstva i daju neugodan miris i okus ulju, nastajanje slobodnih radikala, peroksida i drugih spojeva koji su štetni za zdravlje potrošača (Dimić, 2005.). U nastavku su navedene dvije vrste kvarenja ulja koje utječu na kemijsku kvalitetu sirovine.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitičko kvarenje ulja odvija se u prisustvu vode i lipolitičkih enzima (lipaze), pri čemu se povećava kiselost ulja zbog razgradnje triglicerida do slobodnih masnih kiselina, mono- i diglicerida i glicerola. Ova vrsta razgradnje najčešće se javlja u mastima i uljima u sirovini, te iz tog razloga sirovinu treba skladištiti s posebnom pažnjom. Povećanjem sadržaja vlage i temperature (po nekim autorima do 55 °C, a po drugim do 80 °C) ubrzava se hidrolitička razgradnja masti i ulja u sirovini (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena u sirovini određuje se mjerenjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK). Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima, NN 11/19. u hladno prešanim i djevičanskim uljima udio slobodnih masnih kiselina (izražen kao oleinska kiselina) ne smije prelaziti 2 %.

Kiselost ulja može se izraziti kao: kiselinski broj, udio slobodnih masnih kiselina i kiselinski stupanj. Kiselinski broj označava miligrame KOH potrebne za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu ulja (Dimić, 2005.).

Oksidacija ulja

Najčešći i najpoznatiji oblik kvarenja ulja je upravo oksidacija do koje dolazi uslijed djelovanja kisika iz zraka na nezasićene veze masnih kiselina. Kako sva ulja i masti sadrže nezasićene masne kiseline, autooksidacija je vrsta kvarenja koje se javlja kod svih vrsta lipida. Hoće li do oksidacije doći brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, postupku proizvodnje i

prisutnosti određenih sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju. Veća količina polinezasićenih masnih kiselina u ulju prouzrokovat će brže oksidacijske promjene. Najvažniji čimbenici koji ubrzavaju proces oksidacije ulja (prooksidansi) su: povišena temperatura, svjetlost i tragovi metala (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.; Martin–Polvillo i sur., 2004.; Dimić, 2005.). U svojem istraživanju Frega i sur. (1999.) dolaze do zaključka da i slobodne masne kiseline ubrzavaju proces oksidacije ulja.

Razgradni produkti oksidacije čak i u malim količinama daju neugodan miris i okus po užeglosti, narušavaju senzorska svojstva te umanjuju kvalitetu ulja (Broadbent i Pike, 2003.).

Metodom određivanja peroksidnog broja (Pbr) dobiva se količina primarnih produkata oksidacije ispitivanog ulja (Dimić, 2005.).

2.1.3. Crni kim

Nigella sativa L. ili crni kim je jednogodišnja biljka roda Ranunculaceae koja raste gotovo svugdje u svijetu ali podrijetlo vuče iz sjeverne i sjeverozapadne Azije (Banerjee i sur., 2010., Khan i sur., 2011.). Poznata pod raznim nazivima kao što su crni kim, crni kumin, pitoma crnjika biljka je visoka oko pola metra, sa stabljikom obraslom sitnim dlačicama, sjajnim zelenim listovima i bijelo-plavim cvjetovima. U čahurama se nalaze sjemenke biljno-začinskog mirisa, blago gorkog i pikantnog okusa zbog kojeg se dodaju kao zamjena za crni papar u spravljanju kruha. Raste u zapadnoj Aziji, jugoistočnoj Europi i na područjima što okružuju Sredozemno more. Kultiviran je u cijelome svijetu kao vrtna biljka (Pahlow, 1989.).

Danas je najcjenjeniji crni kim koji se uzgaja u oazama arabijske pustinje, u Siriji, Iraku, Egiptu, Indiji, Pakistanu, Iranu, Grčkoj i na Cipru. Klimatski uvjeti tih krajeva pogoduju rastu biljke najpoželjnijeg kemijskog sastava.

Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike sjemena i ulja crnog kima

Makroskopski sjeme je 2-3,5x1-2 mm crne izvana i bijele boje iznutra, blago aromatičnog mirisa i gorkog okusa. Mikroskopski poprečni presjek sjemena pokazuje jednoslojnu epidermu koja se sastoji od eliptičnih, debelih zidova koji su izvana pokriveni kutikulom i ispunjeni tamnosmeđim sadržajem. Epiderma se sastoji od 2-4 sloja tangencijalno izduženih parenhimskih stanica i debelih zidova koji su crveno-smeđih pigmenta. Unutar slojeva pigmenta prisutan je sloj sastavljen od debelih pravokutno izduženih, stupastih stanica.

Endosperm se sastoji od tankih pravokutnih ili poligonalnih stanica uglavnom ispunjenih uljnim kuglicama. Mikroskopskom obradom sjemenog praha vide se smeđe crne stanice i uljne kuglice (Khare, 2004.; Warrior, 2004.).



Slika 2 Cvijet i sjemenke crnog kima (Web 2.)

Kemijski sastav sjemenki i ulja crnog kima

Do sada je izolirano i identificirano mnogo aktivnih spojeva u različitim sortama crnog kima. Najvažniji aktivni spojevi su timokinon (30-40 %), timohidrokinon, ditimokinon, p-cimen (7-15 %), timol itd. Sjemenke sadrže nekoliko vrsta alkaloida među kojima je najviše zastupljen saponin, kao i mnoge druge spojeve u tragovima (Al-Jassir, 1992.).

Sjemenke crnog kima sadrže različite skupine spojeva među kojima su dominantni:

- proteini koji u sastavu sudjeluju s 20-30 %,
- ugljikohidrati kojih može biti i više od 30 % te
- farmakološki najvažnije ulje (30–35 %) u kojem prevladavaju neutralni lipidi, uz male udjele nekoliko glikolipida i fosfolipida (Bhakare i sur., 1993.).

Uslijed stresa biljke tj. sjemena kao što su npr. hladne temperature udio ulja može pasti i za 13-23 puta. Također, udio ulja ovisi o načinu na koje se proizvodnja odvija pa se tako tijekom hladnog prešanja dobije manja količina ulja, za razliku od postupka ekstrakcije s otapalom (Atta, 1995.).

.

Masne kiseline su u ulju zastupljene prema specifičnom uzorku. Posebno je zanimljiva dihomolinolna kiselina (11,14-cis, cis eikozadienska kiselina) koje nema u jestivim uljima, a karakteristična je za rod *Nigella.* Ima je 2-5 % i može služiti kao karakteristična kiselina pri ocjenjivanju autentičnosti proizvoda. Najzastupljenija među masnim kiselinama je linolna kiselina (preko 50 %), zatim oleinska i palmitinska (**Tablica 1**) *(*Akram Khan, 1999.).

Tablica 1 Prosječni udjeli masnih kiselina u ulju sjemenki *Nigella sativa* L.

Masne kiseline	Prosječni udjeli (%)
Linolna	>50
Oleinska	>20
Palmitinska	12,5
Stearinska	0,5-3
Eikozadienska	2,5
Linolenska	1
Miristinska	1

Fitosteroli su važne molekule koje imaju snažna biološka svojstva (Awad i Fink, 2000.; Nickavar i sur., 2003.). β-sitosterol, stigmasterol i kampesterol pronađeni su kao glavni steroli sjemena ulja Nigella. Ostali steroli kao što možemo vidjeti u **Tablici 2** su kolesterol, Δ5-avenasterol, Δ7-stigmasterol i Δ7-avenasterol (Said Gharby i sur., 2015.).

Također ulje sadrži i tokoferole, koji uz beta-sitosterol inhibiraju oksidaciju polinezasićenih masnih kiselina, čime doprinose stabilnosti ulja te tako imaju i potencijalno antikancerogena svojstva (Kemal-Aldin, i sur. 1977.).

Tablica 2 Udio sterola u hladno prešanom ulju crnog kima (Said Gharby i sur., 2015.)

Steroli	Hladno prešano ulje
Kolesterol	0,9 ± 0,1
Kampesterol	13,1 ± 0,5
Stigmasterol	17,8 ± 0,5
β-Sitosterol	49,4 ± 1,5
Δ5-Avenasterol	12,4 ± 0,5
Δ7-Stigmasterol	0,6 ± 0,1
Δ7-Avenasterol	2,1 ± 0,2

Upotreba crnog kima

Osim što se crni kim koristi kao dodatak u prehrani, ulje i ekstrakti sjemenki crnog kima koriste se za liječenje mnogih bolesti. Biljni ekstrakti često su se koristili u raznim tradicionalnim i medicinskim liječenjima. Sirovi ekstrakti su se koristili u tradicionalnoj medicini kao stimulatori apetita, za bolesti jetre, bronhitis, kao analgetici te za liječenje raznih stanja poput dijabetesa, astme, hipertenzije, kardiovaskularnih bolesti, bolesti jetre i bubrega, probavnih problema, kožnih poremećaja, raka itd. Takve beneficije ekstrakta crnog kima u tradicionalnoj medicini potvrđene su eksperimentima koji pokazuju zaštitnu antimikrobnu, antidijabetičku, protudijarejsku, bubrežnu zaštitu, kao imunomodulatori, antioksidansi i antikancerogeni (Amin i sur., 2016.).



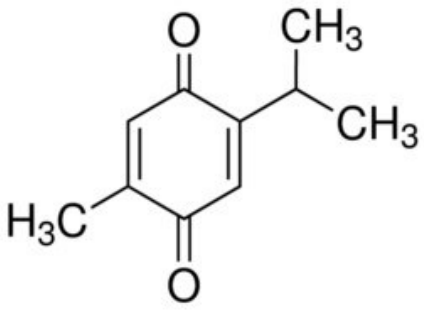
Slika 3 Ulje crnog kima (Web 3.)

Crni kim se od davnine smatrao lijekom za sve tegobe. Rezultati kliničkih studija potvrdili su njegovu djelotvornost i raznolikost ljekovitih učinaka, a brojna znanstvena ispitivanja još uvijek pokušavaju objasniti mehanizme djelovanja pojedinih sastavnica.

Primjetne farmakološke aktivnosti ulja crnog kima, koje su do sada dokazane i opisane u stručnoj literaturi, odnose se uglavnom na: antibakterijsko, antikancerogeno, antioksidativno, gastroprotektivno i još mnoga pozitivna djelovanja na zdravlje.

Antikancerogena aktivnost crnog kima prvi put je iznesena na: "*The 4th International Conference on Islamic Medicine*" u Kuvajtu 1986. godine. Nakon toga, antikancerogeni učinci ispitivani su *in vitro*, na stanicama raka i *in vivo* na pokusnim životinjama. Utvrđeno je da citotoksični učinak na određene vrste tumoroznih stanica imaju timokinon i ditimokinon (Badary, 2001.).

Za antioksidativnu aktivnost najodgovorniji je timokinon (prikaz molekularne strukturne formule na **Slici 4**) koji, između ostalog pokazuje svojstvo zaštite stanica od toksičnog djelovanja nekih lijekova protiv karcinoma kao i nekih toksina (Houghton i sur, 1995.). Timokinon kao aktivna komponenta ima važnu ulogu i pri ostvarivanju antihistaminskog učinka ulja crnog kima, iako je u toj ulozi vjerojatno ključno prisustvo nigelona, polimernog oblika timokinona (Al-Sawaf i sur., 1999.). Nigelon je pokazao snažno djelovanje u profilaksi bronhijalne astme i astmatičnog bronhitisa, uz znatno izraženiji učinak kod djece nego kod odraslih (Chakravarty, 1993.).



Slika 4 Molekularna strukturna formula timokinona (Web 4.)

Pozitivan učinak crni kim ima i na kožu, gdje je dokazano da smanjuje razne ekceme na rukama (Yousefi i sur., 2013.). Nadalje, svojim antiupalnim djelovanjem pomažu i u borbi protiv akni (Aljabre i sur., 2015.).

U arapskoj narodnoj medicini sjemenke (ili ulje) crnog kima koriste se same ili s medom ili češnjakom u liječenju hipertenzije. Učinkovitost takve primjene ispitivana je u raznim pokusima koji su pokazali da eterično ulje crnog kima, a posebno timokinon, ovisno o primijenjenoj dozi, zaista utječu na smanjenje tlaka i broja otkucaja srca (Mahfouz, 1960.). Gastroprotektivno djelovanje crnog kima u pojedinim stanjima također se temelji na aktivnosti timokinona (Dehkordi i sur., 2008.).

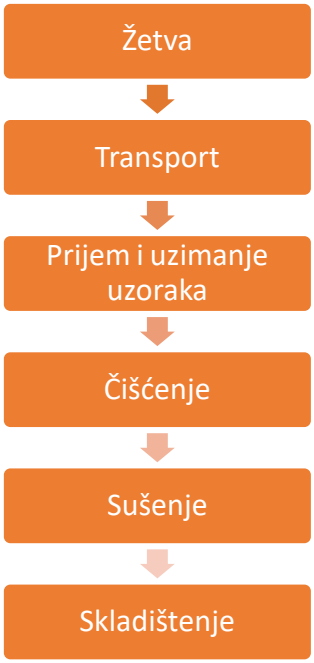
Iako broj kliničkih studija još uvijek nije dovoljan za praktičnu primjenu crnog kima u punom opsegu nabrojanih djelovanja, njegovo peroralno uzimanje danas se preporučuje u liječenju raznih zdravstvenih problema. Smatra se korisnom pomoći kod gastrointestinalnih tegoba (grčeva, otežane probave, infekcije i hemoroida), autoimunih bolesti (multipla skleroza), dijabetesa kao i pojedinih vrsta karcinoma. Uobičajena praksa ipak još uvijek podrazumijeva manji raspon njegove primjene, pa se ono najčešće propisuje kod oslabljenog imuniteta, te za liječenje i olakšavanje simptoma upalnih bolesti poput astme, alergijskog rinitisa i atopijskog dermatitisa.

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Dobivanje odgovarajuće kvalitete jestivih nerafiniranih ulja je izuzetno važno, a postiže se prvenstveno osiguravanjem kvalitete sirovine za preradu tako da se kvalitetno obavi žetva, pravilno čisti i suši, te skladišti sirovinu u najprikladnijim uvjetima sve do prerade.

Cilj skladištenja sjemena uljarice ili bilo koje sirovine namijenjene za proizvodnju ulja je da se u određenom vremenskom periodu sačuvaju u nepromijenjenom prirodnom stanju najvrjedniji sastojci kao što su ulje, proteini i nutritivne komponente. Za uspješno i sigurno skladištenje najveću pažnju treba posvetiti žetvi, transportu i pripremi za skladištenje.

Kako bi se osiguralo pravilno skladištenje i spriječilo kvarenje potrebno je žetvu obaviti u tehnološkoj zrelosti zrna sa što manje oštećenih zrna i nečistoća, odstraniti štetne primjese, pravilno transportirati zrno, osušiti sjeme ispod kritične vlažnosti, čuvati zrno na niskoj temperaturi, spriječiti razvoj mikroorganizama na površini zrna i uništiti štetnike u skladišnim prostorijama (Čorbo, 2008.). Sve faze pripreme za skladištenje sjemenki uljarica prikazane su na **Slici 5**.



Slika 5 Shema pripreme sirovine uljarica za skladištenje

Žetva

Pravilna i dobro provedena žetva osigurat će povoljnu kvalitetu sirovine i neizbježne gubitke na uobičajenom nivou. Važno je da se žetva obavi kad je sjemenka uljarice zrela, jer tada je sadržaj slobodnih masnih kiselina najniži. Visinu gubitaka tijekom žetve određuje pravi izbor trenutka žetve, kao i izbor i redovito održavanje uređaja za žetvu. Gubici su vrlo različiti i ovise o vrsti kulture uljarice, odnosno sirovine. Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemenki i visinu gubitaka pri žetvi obuhvaćaju:

- period prije žetve (klimatski uvijete, štete od insekata, korov, izlomljene i povijene biljke, biljne bolesti, i dr.),
- period za vrijeme žetve (način žetve, brzina uređaja, veličina sita, i dr.) i
- period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi) (Dimić, 2005.).

Posebno je važno da se biološki i biokemijski procesi u sjemenkama nakon žetve drže pod kontrolom kako bi se spriječilo pogoršanje kvalitete ulja. Biološki uzroci su u početku vezani za oštećenja od insekata, ptica i životinja (glodavci), te zbog djelovanja mikroorganizama (gljivice i kvasci). Dodatna biološka oštećenja uzrokovana su klijanjem sjemenki. Biokemijski uzroci (oksidacija i hidroliza) se ne mogu u potpunosti ukloniti, ali se mogu uspješno usporiti. Na ove procese neposredno utječu uvjeti skladištenja (vlaga i temperatura), a propusti pri skladištenju mogu imati velike posljedice. Biokemijski procesi koji umanjuju kvalitetu ulja posebno se intenziviraju kod sjemenki koje su oštećene, izlomljene, oljuštene ili izgnječene. Stoga je izuzetno važno da se žetva obavi sa što manje oštećenja sjemenki (Bockisch, 1998.).

Transport

Većina sjemenki uljarica se lako transportiraju i skladište. U industriji ulja koriste se različiti uređaji za vertikalni i horizontalni transport: transporteri s beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevator, lančasti transporteri, protočne cijevi te pneumatski transport (Čorbo, 2008.). Sirovina se do mjesta prerade može transportirati kamionima, željeznicom ili brodovima. Tijekom transporta sirovinu se treba zaštiti od vlage, zagađenja kemikalijama i dr. (Dimić, 2005.). Ovisno nalazi li se uljarica u rasutom stanju ili vrećama koriste se i različiti uređaji za transport. Kod sirovina koje su u rasutom stanju za istovar iz kamiona koriste se pneumatski uređaji ili elevatori, dok kod sirovina koje su u vrećama koriste se dizalice s odgovarajućim hvataljkama (Rac, 1964.). Transport sjemenki uljarice treba obaviti u što kraćem roku, ali sa što manje oljuštenih i polomljenih zrna. Unutar pogona je posebno važan

transport do i u skladišnim prostorima, te od skladišta pa sve do mjesta prerade. U svim tokovima transporta i manipuliranja sjemenkama uljarica treba se voditi računa da ne bi došlo do oštećenja zrna, ili bar da se to svede na minimum. U industriji ulja koriste se sljedeći tipovi uređaja za horizontalni i vertikalni transport: transporteri s beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevatori, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem i uzimanje uzoraka

Detaljna kontrola sirovine je neophodna, a obuhvaća provjeru zdravstvene ispravnosti, provjeru tehnološke i kemijske kvalitete. Cilj ovih provjera je da se utvrdi može li sirovina ići na preradu ili ne. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja ovo je posebno važno, jer kvaliteta sirovine neposredno uvjetuje kvalitetu ulja. Naime, zbog odsustva rafinacije ulja nema načina kojim bi se kvaliteta izdvojenog ulja mogla naknadno popraviti (Dimić, 2005.).

Postupak prijema sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti. Ako se utvrdi da je sirovina ispravna, pristupa se kontroli kemijsko-tehnološke kvalitete. U cilju provođenja ovih kontrola uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne isporuke, odnosno, ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Čišćenje sjemenki

Nečistoće se uvijek pojavljuju u određenoj količini tijekom žetve i transporta, neovisno o sorti. Iz tog razloga bitno je pratiti svaki stupanj tehnološkog procesa s velikom pažnjom, a za uklanjanje nečistoća služi nam upravo čišćenje sjemenki. Čišćenje je bitan proces jer ako se ne obavi, može doći do pogoršanja kvalitete finalnog proizvoda, a i do oštećenja strojeva.

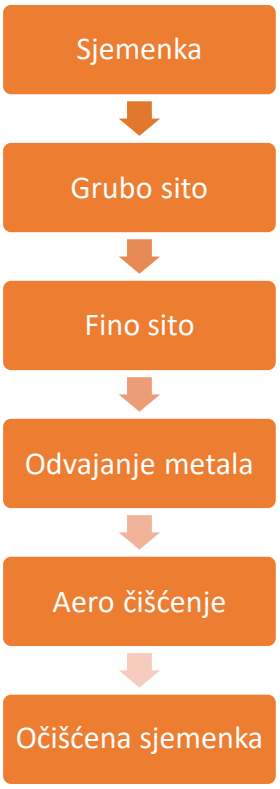
Organske nečistoće potiču od same biljke (stabljika, list, glavice, sjeme druge biljke i sl.) i imaju od 2 do 3 puta veću vlagu od sjemena. Neorganske nečistoće potiču od mjesta na kojem je biljka sađena (kamenčići, metalni dijelovi, zemlja, prašina) i veće su gustoće i imaju znatno nižu vlagu od sjemena, čvrste su i mogu izazvati znatna oštećenja strojeva tijekom daljnje obrade ako se ne uklone (Čorbo, 2008.).

Čišćenje je dakle tehnološka operacija koja je vrlo značajna kako prije skladištenja tako i prije same prerade, a zasniva se na principima razdvajanja, te se najčešće obavlja:

- prosijavanjem – odvajanje na bazi različitih dimenzija sjemena i nečistoće,
- odvajanjem pomoću magneta i

- aspiracijom- odvajanje na bazi različitih aerodinamični svojstava sjemenke i nečistoće (Dimić, 2005.).

Čišćenje je skup tehnoloških procesa što možemo vidjeti na **Slici 6**, a za svaku vrstu čišćenja postoje određeni uređaji.



Slika 6 Shema čišćenja sjemenke (Bockisch, 1998.)

Sušenje sjemenke

Operacijom sušenja se smanjuje udio vlage u sjemenkama do one vrijednosti koja će zaustaviti enzimsku i biološku aktivnost. Time se omogućuje sigurno i povoljno skladištenje i očuvanje kvalitete sjemenki te sprječava intenzivno razmnožavanje mikroorganizama i djelovanje enzima.

Voda u sjemenkama uljarica može biti: slobodna, higroskopna i kristalna voda. Slobodna voda se vrlo lako odstranjuje i nalazi se na površini sjemenke, higroskopna se znatno teže odstranjuje, a njezin sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka, dok je uklanjanje kristalne vode moguće jedino povišenom temperaturom (Čorbo, 2008.).

Povećan sadržaj vlage u sjemenci ograničava, tj. smanjuje vrijeme trajanja skladištenja. Optimalan sadržaj vlage je u vezi s dužinom planiranog skladištenja i kvalitetom ulja. Sadržaj vlage je ujedno i važno ekonomsko pitanje, jer je povezano s troškovima sušenja. Međutim,

kada je sirovina namijenjena proizvodnji hladno prešanog ulja, ni dužina skladištenja, ni troškovi sušenja ne mogu imati prednost nad kvalitetom sjemenki (Dimić, 2005.).

Treba istaknuti da je kod proizvodnje hladno prešanih ulja sušenje sjemenki odmah nakon žetve neophodno, bez obzira na način i uvijete skladištenja. U ovom slučaju, naime, toplinski tretman sjemena prvenstveno ima za cilj inaktivaciju enzima, da bi se usporio proces hidrolize koji uzrokuje povećanje kiselosti sjemena tijekom čuvanja (Dimić, 2005.).

Sušenje sjemena se može izvršiti prirodnim putem – provjetravanjem. Proces provjetravanja traje duže od sušenja kod povišenih temperatura te se iz tog razloga rjeđe koristi. Sušenje započinje uklanjanjem slobodne vode iz sjemenke, a nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke odakle se otklanja sušenjem. Na samom kraju procesa sušenja uspostavlja se ravnoteža između zraka u prostoru i sjemenke, koja ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

Prema načinu dovođenja i odvođenja topline sušenje može biti:

- sušenje kondukcijom (dodirom) – materijal dolazi u neposredan dodir s grijanom površinom, prima toplinu uslijed čega dolazi do isparavanja,
- sušenje konvekcijom – materijal se zagrijava zagrijanim zrakom ili sagorijevanim plinovima, najčešći način sušenja u industriji ulja,
- sušenje radijacijom (zračenjem) – primjena infracrvenih zraka,
- električno sušenje – materijal se postavi u polje struje visoke frekvencije između dva kondenzatora. Dolazi do polarizacije molekula i oscilacijskog kretanja, te trenja čestica i zagrijavanja materijala (Čorbo, 2008.).

S obzirom na materijal koji se suši, sušenje može biti: diskontinuirano (šaržno) i kontinuirano, a prema smjeru kretanja sjemenki i sredstva za sušenje, sušenje može biti: istostrujno, protustrujno i unakrsno sušenje (Čorbo, 2008.).

Skladištenje sirovine

Osnovni cilj skladištenja je zadržavanje komercijalnih vrijednosti i kvalitete sjemenki uljarice. Vrijeme čuvanja je ograničeno bez obzira na to što se u skladišni prostor s optimalnim uvjetima sprema očišćena i osušena sirovina, jer se procesi koji mijenjaju kvalitetu sirovine i dalje odvijaju. Stoga skladišta mogu biti privremena i stalna (Dimić, 2005.).

Privremena skladišta mogu biti razne prostorije, nadstrešnice i sl., te su pretežno bez čistilica i sušara, a sirovina se čuva u vrećama ili u rasutom stanju. Suprotno tome su stalna skladišta koja predstavljaju građevinski objekt koji ima specijalnu namjenu za čuvanje uljarica na duži vremenski period, a mogu biti podnog, ćelijskog tipa te silosi (Dimić, 2005.).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Hladno prešana ulja se proizvode procesom prešanja, ali bez zagrijavanja, uz prethodno čišćenje kako bi se očuvale prirodne karakteristike sirovine te dobio finalan proizvod visoke kvalitete. Sukladno definiciji, shema proizvodnje je prikazana na **Slici 7** gdje možemo vidjeti da iako se proces čini jednostavan, on ima veliki broj faktora koji su presudni kako bi se dobilo ulje odgovarajuće kvalitete.



Slika 7 Shema proizvodnje hladno prešanog ulja (Dimić, 2005.)

Tehnološki proces proizvodnje nerafiniranih jestivih ulja obuhvaća dvije osnovne faze: pripremu sirovina za izdvajanje ulja i izdvajanje ulja mehaničkim putem.

Izdvajanje ulja treba prije svega prilagoditi karakteristikama polaznih sirovina. Sirovine treba pripremiti tako da se ulje može što lakše izdvojiti, a istovremeno zbog odsustva rafinacije, ulje

treba biti što bolje kvalitete. Priprema obuhvaća čišćenje, ljuštenje, mljevenje i hidrotermičku obradu. Hoće li se ovi procesi odvijati ili ne, ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

Čišćenje sjemenki

Čišćenje sjemenki za izdvajanje ulja se u principu radi na isti način i istim uređajima kao i za skladištenje, ali u ovom slučaju se čišćenje mora provesti još efikasnije, tj. iz mase sirovine treba potpuno ukloniti sve nečistoće (Dimić, 2005.).

Ljuštenje sjemenki

Uloga ljuske je zaštita sjemenke od klimatskih i drugih štetnih čimbenika, a ako se ne ukloni prije procesa prešanja može apsorbirati određene količine ulja i time smanjiti stupanj iskorištenja ulja. Ljuska je građena od celuloznih i hemiceluloznih tvari, te sadrži vrlo malu količinu lipida i drugih hranljivih tvari. Ljuštenje sjemenki je postupak kojim se uklanja tvrda ljuska sa sirovine iz koje se tijekom prešanja ne mogu dobiti nikakvi korisni sastojci (Rac, 1964.).

Ljuštenje se obavlja zbog:

- poboljšanja kvalitete ulja,
- povećanja kapaciteta i iskorištenja preše,
- poboljšanja kvalitete pogače.

Udio ljuske za svaku sirovinu od koje se dobiva ulje je različit te se zbog toga koriste i različiti uređaji za ljuštenje. Svaka uljarica zahtjeva određenu konstrukciju ljuštilice s obzirom na njezin oblik, veličinu i karakteristiku sjemena i ljuske. Prije procesa ljuštenja moguće je provesti i sortiranje po veličini kako bi se povećala efikasnost procesa uklanjanja ljuske (Dimić, 2005.). Metode uklanjanja ljuske mogu biti: biološke (djelovanjem enzima), mehaničke i kemijske. Ljuska se najčešće odstranjuje mehaničkim putem pomoću uređaja koji se nazivaju ljuštilice. Ovisno o vrsti uljarice primjenjuju se različiti uređaji, a neki od njih su: mlin čekićar, valjci, rotirajuće ploče, ljuštenje sjemenki primjenom „ pneumatskog udara ” i dr. (Moslavac, 2015.).

Mljevenje sjemenke

Mljevenje se odvija u svrhu pripreme sirovine kako bi što lakše otpustila ulje.
Unutarnji dio sjemenke, tzv. eleoplazma ima strukturu gela u kojem su bjelančevine i masti povezane unutarnjim silama. Kako bi oslobodili ulje iz tog stabilnog sistema, potrebno je poremetiti prirodnu ravnotežu, a to se može postići mehaničkim putem (mljevenjem, utjecajem topline) ili kemijskim putem (vlaženje).

Mljevenje predstavlja vrlo važnu tehnološku operaciju pripreme sjemenke prije prešanja, ali nije neophodna za sve vrste sjemenki. Ovim procesom povećava se površina sirovine, smanjuje udaljenost sredine sjemena do površine te se ulje lakše izdvaja. Sjemenke se mogu mljeti s ljuskom, bez ljuske ili kombinirano (Dimić, 2005.).
Najčešće se provodi pomoću mlinova na valjke. Grubo mljevenje se provodi na valjcima koji imaju različite profile ili na pločastim uređajima. Kod proizvodnje hladno prešanog ulja, ovisno o vrsti i karakteristikama preše ovisi i hoće li se sirovina prije prešanja mljeti ili neće. Ako se proces mljevenja provodi, najčešće se provodi grubo mljevenje (Dimić, 2005.).

Prešanje

Tehnološki proces kojim se isključivo mehaničkim putem iz sjemenke izdvaja ulje je prešanje. Provodi se na hidrauličkim i pužnim prešama. U današnje vrijeme se koriste više pužne preše koje omogućavaju kontinuirani proces izdvajanja ulja, dok se hidraulička koristi samo kod nekih vrsta uljarica.
Upotrebom hidrauličkih preša omogućeno je postizanje većih tlakova preše pomoću malih sila. Za proces predprešanja koriste se kontinuirane pužne preše koje iz sirovine uklanjaju samo dio ulja. Završnim prešanjem uklanja se znatna količina ulja, a u pogači zaostaje vrlo mali udio ulja (oko 5 %) (Dimić, 2005.).

Pužne preše

Kontinuirane pužne preše su u osnovi pužni transporteri s promjenjivom zapreminom za materijal čime se može mijenjati radni tlak duž preše i kompenzirati gubitak tlaka uslijed istjecanja isprešanog ulja. Glavni elementi ovih preša su vodoravni puž, koš koji se nalazi oko puža, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Puž se nalazi na radnoj osovini i u slučaju kvara ili istrošenosti može se skinuti i zamijeniti. Puž potiskuje materijal iz većeg u manji zatvoreni prostor što uzrokuje

sabijanje materijala i pri tome dolazi do porasta tlaka i cijeđenja ulja. Regulacija debljine pogače u preši se postiže odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, a preko različite debljine pogače regulira se radni tlak u preši (Rac, 1964.). Stupanj djelovanja kontinuiranih pužnih preša koje rade kao predpreše je oko 50 – 60 % u odnosu na sadržaj ulja, a kod završnih preša može iznositi čak i 80 – 90 % (Dimić i Turkulov, 2000.). Trenje u materijalu i preši je veliko, pa je neizbježan porast temperature. Visoka trenja mogu povisiti temperaturu materijala do 170 °C. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja visina temperature sirovog ulja koje napušta prešu je vrlo bitna, jer ne bi smjela biti viša od 50 °C. Da bi se to postiglo potrebne su preše posebne konstrukcije ili se prešanje mora provesti pri blažim uvjetima, tj. pri nižem tlaku. U tom slučaju sadržaj zaostalog ulja u pogači je u pravilu veći, odnosno, prinos ulja je manji (Bockisch, 1998.).

Hidrauličke preše

Hidraulične preše su najstariji strojni uređaji u proizvodnji jestivih biljnih ulja i masti. Mogu biti otvorenog i zatvorenog tipa. U današnje vrijeme se koriste moderne preše s visokim tlakovima i većim iskorištenjem ulja.

Odvajanje netopljivih nečistoća

Nečistoće koje se nalaze u svježe prešanom sirovom ulju predstavljaju masnu prašinu, sitnije i krupnije dijelove sjemena koje s uljem izlaze iz preše i nepovoljno utječu na senzorska svojstva i kvalitetu ulja ako se ne uklone. Dijelimo ih na mehaničke nečistoće, vodu i sluzave tvari. Količina nečistoća koje se nalaze u sirovom ulju nakon prešanja ovisi o konstrukciji preše, finoći usitnjenog materijala, tlaku preše, vrsti sirovine itd. (Čorbo, 2008.). Nečistoće se iz sirovog ulja mogu ukloniti primjenom taloženja (sedimentacije), filtracijom i centrifugiranjem (centrifugalni separatori).

Najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća je taloženje ili sedimentacija. U ovom slučaju mehaničke nečistoće, djelići koji imaju veću specifičnu masu od ulja, izdvajaju se prirodnim putem, taloženjem na dnu posude ili rezervoara. Sirovo prešano ulje se stavlja u rezervoar ili u odgovarajuću posudu da bi došlo do odvajanja mehaničkih nečistoća taloženjem. S obzirom na to da je razlika specifične mase taložnih čestica i ulja mala, a viskozitet ulja veliki, brzina taloženja je uvijek mala. U praksi taloženje traje nekoliko dana, pa

čak i do nekoliko tjedana. Najpovoljnije je da se taloženje odvija u rezervoarima koji na raznim visinama imaju slavine za ispuštanje već bistrih gornjih slojeva ulja (Dimić, 2005.).

Proces filtracije sirovog ulja je mnogo efikasniji proces odvajanja nečistoća. Sirovo ulje se propušta kroz filter na kojem se nečistoće zadržavaju, a ulje prolazi. Filtarsko sredstvo može biti tkanina od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. U velikim pogonima za grubo filtriranje koriste se vibracijska sita i filtracijske centrifuge, dok se za fino filtriranje koriste filter preše, kontinuirani filteri i centrifugalni separatori. Filtracija se može provoditi i nekoliko puta ako je to potrebno. Brzina procesa filtracije ovisi i veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filtarskom sredstvu. Dodavanjem pomoćnog filtracijskog sredstva brzina se može povećati. Kapacitet filtracije proporcionalan je brzini filtriranja i veličini filtracijske površine (Rac, 1964.; Dimić, 2005.). Prema Pravniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19 sadržaj netopljivih nečistoća u hladno prešanim i djevičanskim uljima dozvoljen je u količini od najviše 0,05 %. Za dobivanje ulja s minimalnom količinom nečistoća idealno je da se prvo provede sedimentacija, zatim dekantiranje, a potom fina filtracija. Danas pogoni za proizvodnju biljnih ulja kontinuiranim postupkom koriste centrifugalne separatore za brzo i efikasno uklanjanje krutih čestica iz sirovog ulja.

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA

Jestivo biljno ulje je po pitanju održivosti vrlo osjetljiv prehrambeni proizvod. Tijekom čuvanja odnosno skladištenja kvaliteta ulja se mijenja pod utjecajem temperature, svjetlosti, kisika i dr. Ambalažni materijali, odnosno ambalaža treba pružati zaštitu zapakiranom ulju do momenta uporabe, te je pitanje izbora ambalažnih materijala veoma važno. Ambalažni materijali za pakiranje prehrambenog proizvoda se biraju na bazi svojstava proizvoda koji se želi zapakirati, predviđenog procesa pakiranja, kao i na osnovu njihovih svojstava koji:

- onemogućuju interakcije s proizvodom,
- potpuno zaštićuju proizvod,
- imaju poželjna barijerna svojstva na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine,
- imaju odgovarajuću termokemijsku otpornost pri preradi i punjenju,

- imaju dobra fizikalno-mehanička svojstva,
- pružaju mogućnost lakog otvaranja i
- pružaju potrebne informacije (Curaković i sur., 1996.).

Ambalaža je sredstvo koje prihvaća proizvod i štiti ga do upotrebe, čineći zajedno s proizvodom jednu cjelinu. Proizvod je tako zaštićen od djelovanja različitih čimbenika (Dimić, 2005.).

Pakiranje je tehnološki proces punjenja proizvoda u ambalažu, a praćeno je operacijama pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenata, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Za primarno pakiranje jestivih ulja koristi se nekoliko vrsta ambalažnih materijala. To su staklo, polimerni, kombinirani materijali i inoks spremnici. Ambalažni oblici od ovih materijala su staklene boce, boce od polimernih materijala (najčešće PET) i ambalaža tipa Tetra brik. Bez obzira na vrstu i tip ambalaže, osnovni zahtjevi su zdravstvena ispravnost, fizikalno-mehanička, dimenzijska i barijerna svojstva (Dimić, 2005.). Ambalaža svojim zaštitnim svojstvima, oblikom, dizajnom, grafičkim rješenjima, tekstom deklaracije i logotipovima značajno utječe na prihvatljivost proizvoda (Vučetin, 2004.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenki crnog kima na iskorištenje ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja (iskorištenje ulja) provedeno je određivanje udjela ulja u sjemenkama crnog kima i u dobivenoj pogači standardnom metodom po Soxhlet-u.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, osušena i oljuštena sjemenka crnog kima.

Prešanje crnog kima provedeno je na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši (**Slika 8**) za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem sjemenki crnog kima dobivena su tri proizvoda: nepročišćeno sirovo ulje, uljni talog i pogača. Sirovo ulje i pogača su bili ujedno i daljnji materijal za ispitivanje efikasnosti prešanja i kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja crnog kima.

Proizvedeno sirovo ulje sakupljano je u staklenke i podvrgnuto je taloženju od 14 dana na sobnoj temperaturi u tamnom prostoru, nakon čega je napravljena vakuum filtracija s ciljem uklanjanja preostalih krutih čestica iz sirovog ulja. Filtrirano finalno hladno prešano ulje čuvano je u hladnjaku na + 4 °C do vremena analize osnovnih parametara kvalitete ulja.



Slika 8 Laboratorijska kontinuirana pužna preša

Na **Slici 8** je prikazana laboratorijska kontinuirana pužna preša na kojoj se odvijalo prešanje, kapaciteta 20 - 25 kg/h. Pužnica preše zahvaća i transportira sjemenke crnog kima iz većeg zatvorenog slobodnog prostora u manji, pri čemu tlak unutar preše raste i sirovo ulje izlazi van, a s druge strane izlazi pogača (**Slike 9 i 10**).



Slika 9 Izlaz sirovog ulja crnog kima i nečistoća



Slika 10 Izlaz sirovog ulja i pogače



Slika 11 Nusproizvod prešanja (pogača) i nepročišćeno sirovo ulje

Sirovo ulje nakon prirodne sedimentacije tijekom 14 dana je podvrgnuto vakuum filtraciji pomoću Büchnerovog lijevka koji je postavljen na bocu za odsisavanje kako bi se nepoželjni talog odvojio od ulja (**Slika 12**).



Slika 12 Vakuum filtracija sirovog ulja crnog kima

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1 Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Za određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači koriste se metode koje su propisane nacionalnim ili međunarodnim normama. Jedna od metoda koja je propisana normama je ekstrakcija ulja po Soxhlet-u.



Slika 13 Aparatura za određivanje udjela ulja po Soxhletu

Aparatura za ekstrakciju ulja sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila (**Slika 13**). Na osušenu tikvicu postavi se ekstraktor s tuljkom u kojem se nalazi izvagano oko 5 g uzorka zatim se dodaje otapalo, spoji se hladilo i provodi kontinuirana ekstrakcija sve do iscrpljivanja uzorka. Tikvica se zagrijava na vodenoj kupelji, pare otapala odlaze u hladilo, hlade se i slijevaju se u ekstraktor i otapalo u dodiru s uzorkom ekstrahira ulje. Ekstrakcija traje nekoliko sati, a nakon završetka, tuljak s uzorkom izvadimo, a otapalo predestiliramo. Tikvicu s uljem sušimo u sušioniku 1 sat na 105 °C, hladimo i važemo.

Udio ulja se izračunava prema **Formuli 1**:

$$Udio\ ulja = \frac{(a-b)}{c} \cdot 100\ [\%] \quad \textbf{(1)}$$

gdje je: *a* = masa tikvice s uljem, u gramima,

b = masa prazne tikvice, u gramima,

c = masa ispitivanog uzorka, u gramima.

3.2.2.2 Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja pored triacilglicerola sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina. Djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli triglicerida dolazi do hidrolitičke razgradnje triacilglicerola, a samim tim i do povećanja kiselosti ulja. U sirovom ulju se određuje količina alkalija koja je potrebna za neutralizaciju ulja. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju može se izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili kao postotak oleinske kiseline. **Slika 14** prikazuje uzorak ulja prije titracije i uzorak ulja nakon titracije s natrij hidroksidom c(NaOH) = 0,1 mol/L uz indikator fenolftalein.

Slobodne masne kiseline u uzorcima biljnih ulja su određivane primjenom standardne metode (HRN EN ISO 660:1996). Princip metode je titracija ulja (otopljenog u otapalu) s otopinom natrij-hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L.

Udio slobodnih masnih kiselina je izražen kao % oleinske kiseline, a izračunava se prema **Formuli 2**:

$$SMK = \frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m}\ [\%\ oleinske\ kiseline] \quad \textbf{(2)}$$

gdje je: *SMK* = slobodne masne kiseline,

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka, u mililitrima,

c = koncentracija otopine natrij-hidroksid za titraciju, c(NaOH) = 0,1 mol/L,

M = molekulska masa oleinske kiseline, M = 282 g/mol,

m = masa uzorka ulja za ispitivanje, u gramima.



Slika 14 Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Određivanje peroksidnog broja (PBr)

Utjecajem raznih prooksidanasa na masti ili ulja tijekom čuvanja dolazi do povezivanja molekule kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina te nastajanja peroksida tj. hidroperoksida. Primarni produkti procesa oksidacijskog kvarenja ulja su hidroperoksidi, a sekundarni produkti nastaju razgradnjom hidroperoksida (aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i dr.) i daju neugodan užegnut miris i okus uljima čak i u vrlo malim koncentracijama (Broadbent i Pike, 2003.; Ergović Ravančić, 2017.). Određivanje peroksidnog broja je najprimjenjivanija metoda za ispitivanje primarnih produkata procesa oksidacije masti ili ulja.

Peroksidni broj ispitivanog ulja određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2007.). Ona se zasniva na principu otapanja ulja u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma te dodavanje kalij-jodida, a nakon toga slijedi mućkanje točno jednu minutu te razrjeđivanje s prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Djelovanjem primarnih produkata dolazi do oslobađanja joda iz otopine kalij-jodida koji će se odrediti titracijom, uz pomoć škroba kao indikatora, s natrij-tiosulfatom.

Rezultat se izražava kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O_2 /kg).

Vrijednost peroksidnog broja izračunava se prema **Formuli 3**:

$$Pbr = \frac{(V_1 - V_0) \cdot 5}{m} \; [mmol\ O_2/kg] \qquad \textbf{(3)}$$

gdje je: *Pbr* = peroksidni broj

V_1 = volumen otopine natrij- tiosulfata, c ($Na_2S_2O_3$) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju ulja, u mililitrima

V_0= volumen otopine natrij- tiosulfata, c ($Na_2S_2O_3$) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju slijepe probe, u mililitrima

m = masa uzorka ulja, u gramima.

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage i isparljivih tvari u ulju je vrlo važan pokazatelj kvalitete ulja. Prisutnost vlage se smatra ''nečistoćom'' u ulju te pri određenim uvjetima može doći do povećanja udjela slobodnih masnih kiselina, a samim time i povećanja kiselosti ulja čime se narušava kvaliteta ulja. Osim povećanja kiselosti, velika količina vlage može prouzrokovati i zamućenje ulja koje estetski više neće biti prihvatljivo.

Metoda za određivanje količine vlage i isparljivih tvari u biljnom ulju temelji se na isparavaju vode i hlapivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri temperaturi od 103 ± 2 °C. Nakon sušenja, slijedi hlađenje u eksikatoru do sobne temperature i vaganje uzorka. Postupak se ponavlja sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja ne bude manji od 0,002 g (**Slika 15**).

Udio vlage u ulju izračunava se prema **Formuli 4**:

$$\%\ vlage\ i\ isparljivih\ tvari = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100 \qquad \textbf{(4)}$$

gdje je: m_0 = masa staklene posudice, u gramima,

m_1 = masa staklene posudice i uzorka prije sušenja, u gramima,

m_2 = masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja, u gramima.



Slika 15 Vaganje uzorka za određivanje vlage

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće su uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralnog podrijetla ili organskog podrijetla (dijelovi biljke same uljarice). Osim toga netopljive nečistoće mogu biti razni ugljikohidrati, tvari s dušikom, oksidirane masne kiseline, hidroksidi masnih kiselina, Ca - sapuni, smole. Sve navedene netopljive nečistoće se, suprotno od triacilglicerida, ne otapaju u organskim otapalima.

Uzorak za ispitivanje tretiran je organskim otapalom petrol-eterom. Dobivena otopina filtrira se kroz stakleni filter lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru sušen je do konstantne mase i mjeren.

Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema **Formuli 5**:

$$\%\ netopljive\ nečistoće = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \qquad \textbf{(5)}$$

gdje je: m_0 = masa uzorka, u gramima,

m_1 = masa osušenog filter-lijevka, u gramima,

m_2 = masa filter-lijevka s nečistoćama nakon sušenja, u gramima.

4. REZULTATI

Parametri kvalitete sjemenke crnog kima

- udio ulja u sjemenkama bio je 32,02 %
- udio vlage 6,17 %.

Utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja

Tablica 3 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja sjemenke crnog kima s pužnicom br. 2 (10 mm) na iskorištenje ulja.

R.BR.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa Pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
2	10	80	30	3,45	130	36	80	887,73	36,37	6,25
14	10	80	25	3,57	130	39	85	878,14	35,25	6,61
3	10	80	20	4,11	200	38	166	789,43	30,29	6,51
11	10	100	30	2,39	230	46	180	788,31	29,03	6,90
12	10	100	20	4,05	300	45	235	733,86	25,43	7,33
5	12	90	30	3,09	175	43	140	837,90	32,32	6,72
7	12	90	20	4,05	270	44	210	753,32	26,70	7,45
9	8	90	30	2,46	190	44	155	816,97	31,28	6,89
8	8	90	20	4,05	280	45	220	741,87	25,91	7,32
20	6	110	25	3,45	300	53	230	714,45	21,99	6,73
21	6	110	20	4,26	335	58	260	691,16	22,04	6,84

Pužnica br. 2 – dubina navoja pužnice je 10 mm.

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (^{o}C),

F – frekvencija elektromotora (brzina pužnice) (Hz).

Tablica 4 Utjecaj temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.

R.BR.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa Pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
1	12	80	25	3,45	185	41	115	818,46	32,79	6,54
10	12	100	25	2,59	250	48	190	768,34	21,22	7,13
2	10	80	30	3,45	130	36	80	887,73	36,37	6,25
11	10	100	30	2,39	230	46	180	788,31	29,03	6,90
19	6	100	25	3,39	295	52	225	708,96	24,51	6,75
20	6	110	25	3,45	300	53	230	714,45	21,99	6,73
4	8	80	25	3,30	195	40	150	812,53	31,20	6,91
13	8	100	25	3,18	270	50	215	755,70	26,69	7,28
22	8	110	25	3,47	280	47	240	745,62	24,06	7,17

Pužnica br. 2 – dubina navoja pužnice je 10 mm.

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

F – frekvencija elektromotora (brzina pužnice) (Hz).

Tablica 5 Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.

R.BR.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa Pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
1	12	80	25	3,45	185	41	115	818,46	32,79	6,54
14	10	80	25	3,57	130	39	85	878,14	35,25	6,61
4	8	80	25	3,30	195	40	150	812,53	31,20	6,91
22	8	110	25	3,47	280	47	240	745,62	24,06	7,17
20	6	110	25	3,45	300	53	230	714,45	21,99	6,73
10	12	100	25	2,59	250	48	190	768,34	21,22	7,13
13	8	100	25	3,18	270	50	215	755,70	26,69	7,28
19	6	100	25	3,39	295	52	225	708,96	24,51	6,75
7	12	90	20	4,05	270	44	210	753,32	26,70	7,45
8	8	90	20	4,05	280	45	220	741,87	25,91	7,32

Pužnica br. 2 – dubina navoja pužnice je 10 mm.

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

F – frekvencija elektromotora (brzina pužnice) (Hz).

Tablica 6 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima

PARAMETRI KVALITETE	ULJE CRNOG KIMA
Slobodne masne kiseline (SMK) [%]	5,15
Peroksidni broj (Pbr) [mmol O_2/kg]	33,34
Udio vlage [%]	1
Udio netopljivih nečistoća [%]	0,24

5. RASPRAVA

Prije početka prešanja sjemenki crnog kima na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši određen je udio ulja u sjemenkama koji je iznosio 32,02 % te udio vlage koji je iznosio 6,17 %. Svi pokusi prešanja crnog kima provedeni su s uzorkom od 1 kg.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na proizvodnju ulja crnog kima prikazani su u **Tablicama 3-5.** Tijekom prešanja ispitivani su procesni parametri: veličina nastavka za izlaz pogače (6 mm, 8 mm, 10 mm, 12 mm), temperatura grijača glave preše (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (20 Hz, 25 Hz, 30 Hz) koja regulira brzinu pužnice tijekom hladnog prešanja sjemenki crnog kima.

U **Tablici 3** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora tijekom prešanja na iskorištenje sirovog i finalnog hladno prešanog ulja crnog kima.

Prešanjem crnog kima mase 1 kg, kod radnih uvjeta F = 30 Hz pri N = 10 mm i T = 80 °C dobilo se 130 mL sirovog ulja čija je temperatura neposredno nakon izlaska iz preše iznosila 36 °C. Volumen finalnog ulja crnog kima nakon taloženja i vakuum filtracije je 80 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 36,37 %, a udio vode 6,25 %.

Smanjenjem frekvencije elektromotora s 30 Hz na 25 Hz dobivamo istu količinu sirovog ulja, temperatura ulja nakon izlaska iz preše je nešto viša te iznosi 39 °C, a volumen finalnog ulja je veći (85 mL). Udio ulja u pogači je veći (35,25 %), kao i udio vode (6,61 %) nego onaj koji se provodio pri F = 30 Hz.

Daljnjim smanjenjem frekvencije elektromotora na 20 Hz dolazi do izlaza većeg volumena sirovog ulja (200 mL) temperature 38 °C te se nakon taloženja i filtracije dobiva 166 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je smanjenjem frekvencije sve manji i iznosio je 30,29 %, a udio vode u pogači je iznosio 6,51 %.

Ispitivanje je provedeno i pri uvjetima N = 10 mm i T = 100 °C. Pri frekvenciji elektromotora od 30 Hz dobiveno je 230 mL sirovog ulja te 180 mL finalnog ulja, a pri 20 Hz 300 mL sirovog i znatno više finalnog ulja (235 mL). Pri većoj frekvenciji u pogači je zaostalo nešto više ulja (29,03 %) nego što je pri manjoj (25,43 %). Udio vode u pogači kod 30 Hz je 6,90 %, a kod 20 Hz 7,33 %.

Osim na T = 100 °C, ispitivanje je provedeno i pri T = 90 °C gdje se pri manjim frekvencijama (20 Hz) dobije veći volumen sirovog te na kraju i finalnog ulja nego pri većoj frekvenciji (30 Hz).

Također kao jedan od parametara koristila se i temperatura glave preše na 110 °C (T = 110 °C) i frekvencije 25 Hz i 20 Hz, a N = 6 mm. Pri 25 Hz dobiveno je 300 mL sirovog ulja i finalnog 230 mL, a pri 20 Hz više ulja i to 335 mL sirovog i 260 mL finalnog ulja.

Smanjenjem frekvencije elektromotora (brzine pužnice) zaostaje manje ulja u pogači čime ujedno dobijemo i više finalnog ulja. Najviše finalnog ulja dobiveno je pri frekvenciji elektromotora od 20 Hz, a najmanje pri 30 Hz.

U **Tablici 4** prikazani su utjecaji temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.
Prešanjem sjemenki na temperaturi grijača glave kod izlaza pogače od 80 °C pri N = 12 mm i F = 25 Hz dobiveno je 185 mL sirovog ulja temperature 41 °C mjereno neposredno nakon izlaska iz preše, a taloženjem i vakuum filtracijom nakon 14 dana dobiveno je 115 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je 32,79 %. Povećanjem temperature na 100 °C volumen sirovog ulja je veći od onoga pri 80 °C i iznosi 250 mL, a volumen finalnog ulja je također veći i iznosi 190 mL, pa tako pri T = 100 °C zaostaje i manje ulja u pogači (21,22 %).

Ispitivanje je primijenjeno i kod manje veličine otvora glave preše (N = 10 mm), ali veće frekvencije elektromotora (30 Hz). Pri temperaturi od 80 °C i uvjetima N = 10 mm, F = 30 Hz volumen sirovog ulja iznosi 130 mL, a finalnog 80 mL te je udio zaostalog ulja u pogači 36,37 %. Povećanjem temperature na 100 °C, a istim ostalim uvjetima uočavamo značajno povećanje volumena sirovog ulja koje iznosi 230 mL te finalnog koji je 180 mL. Udio zaostalog ulja u pogači pri T = 100 °C je nešto manji nego pri 80 °C (29,03 %).

Pri temperaturi 80 °C, ali smanjenjem veličine otvora glave preše (N = 8 mm) i pri F = 25 Hz dobiveni volumen sirovog ulja iznosi 195 mL, a finalnog 150 mL. Postotak zaostalog ulja u pogači je 31,20 %. Povećanjem temperature na 100 °C uočavamo porast sirovog (270 mL) i finalnog (215 mL) u odnosu na T = 80 °C, pa tako i manje zaostalog ulja u pogači (26,69 %).
Pri T = 110 °C i dalje se povećava volumen sirovog (280 mL) i finalnog (240 mL) ulja u odnosu na T = 100 °C.

Daljnjim smanjenjem N = 6 mm te pri istoj frekvenciji (F = 25 Hz) pratimo utjecaj temperature od 100 °C i 110 °C. Pri većoj temperaturi (T = 110 °C) dobiveni je veći volumen sirovog (300 mL) i finalnog ulja (230 mL) nego što je to kod temperature od 100 °C gdje je dobiveno 295 mL sirovog i 225 mL finalnog ulja. Također iz ovih podataka slijedi da je udio ulja zaostalog u pogači pri T = 100 °C veći te iznosi 24,51 %, dok je pri T = 110 °C manji (21,99 %).

Martinez i sur. (2013.) i Moslavac i sur. (2016.) u svojim studijima objašnjavaju kako rastom temperature grijača glave preše, raste i količina dobivenog ulja, te to objašnjavaju da se porastom temperature povećava procesni tlak i snižava viskozitet ulja, što rezultira većim cijeđenjem ulja te samim time i većim iskorištenjem tijekom prešanja. Takav zaključak se slaže i s ovim ispitivanjem jer primjećujemo da se povećanjem temperature glave preše dobije veći volumen ulja pa je tako najviše ulja dobiveno pri temperaturi od 110 °C.

Tablica 5 prikazuje utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače (6 mm, 8 mm, 10 mm i 12 mm) tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja. Prešanjem kod parametara T = 80 °C i F = 25 Hz promatramo prvo veličinu nastavka N = 12 mm gdje je volumen sirovog ulja 185 mL, a finalnog 115 mL. Zaostali udio ulja u pogači je 32,79 %. Smanjenjem nastavka na 10 mm volumen sirovog ulja se smanjuje na 130 mL, kao i finalnog (85 mL) gdje je i udio ulja koje je zaostalo u pogači veći (35,25 %). Veličina nastavka 8 mm pokazuje povećanje, ujedno i najveći volumen sirovog (195 mL) isto kao i finalnog (150 mL) ulja, pa tako i najmanje zaostalog u pogači (31,20 %).

Ponovnim korištenjem nastavka za izlaz pogače N = 12 mm, ali pri nešto višoj temperaturi grijača glave preše (100 °C), te i dalje istoj frekvenciji od 25 Hz volumen sirovog ulja je 250 mL, a finalnog 190 mL. Smanjenjem nastavka N = 8 mm pri istim ostalim uvjetima volumen sirovog (270 mL) i finalnog (215 mL) je veći od volumena kod nastavka N = 12 mm. Najmanjim nastavkom N = 6 mm uočavamo najveći volumen (pri T = 100 °C i F = 25 Hz) sirovog ulja od 295 mL te finalnog od 225 mL.

Povećanjem temperature na 110 °C te pri istoj vrijednosti frekvencije elektromotora F = 25 Hz, a veličini nastavka N = 8 mm primjećujemo znatno veći volumen sirovog ulja 280 mL i finalnog

od 240 mL gdje je udio zaostalog ulja 24,06 %. Pri veličini nastavka N = 6 mm udio zaostalog ulja u pogači je 21,99 % pa tako volumen sirovog ulja iznosi 300 mL, a finalnog 230 mL.

Pri veličinama nastavka za izlaz pogače N = 12 mm i N = 8 mm, te pri T = 90 °C i F = 20 Hz vidimo da je pri korištenju manjeg nastavka dobiven veći volumen sirovog (280 mL) pa isto tako i finalnog (220 mL) ulja, za razliku od korištenja većeg nastavka (N = 12 mm) gdje se dobije nešto manja količina sirovog (270 mL) i finalnog (210 mL ulja).

Rac (1964.) i Moslavac i sur. (2016.) napominju kako debljina izlazne pogače utječe na procesni tlak unutar preše, odnosno da smanjenjem veličine otvora za izlaz pogače na glavi preše dolazi do povećanja radnog tlaka tijekom prešanja sjemenki. Povećavanjem tlaka unutar preše proizvede se veća količina sirovog ulja i finalno hladno prešanog ulja te manje ulja zaostaje u pogači.

Hladno prešano ulje crnog kima proizvedeno je mijenjanjem procesnih parametara prešanja te je na kraju pomiješano i na njemu su određeni osnovni parametri kvalitete (slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (Pbr), udio vlage i isparljivih tvari te udio netopljivih nečistoća). Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja crnog kima prikazani su u **Tablici 6**. Udio slobodnih masnih kiselina je 5,15 % što je povećan rezultat u odnosu na Pravilnik gdje je maksimalno dopuštena vrijednost 4 %. Peroksidni broj pokazuje zadovoljavajuću vrijednost od 33,34 mmol/ O_2/kg u odnosu na dozvoljenu koja je 15 - 35 mmol O_2/kg.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju ispitivanja utjecaja parametara hladnog prešanja sjemenke crnog kima na proizvodnju ulja doneseni su sljedeći zaključci:

- Analitičkim metodama određen je udio ulja u sjemenkama crnog kima i iznosi 32,02 %, i udio vlage koji iznosi 6,17 %.
- Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) tijekom prešanja sjemenke crnog kima utječe na iskorištenje ulja.
- Prešanjem sjemenki crnog kima kod frekvencije elektromotora 20 Hz dobivena je veća količina finalnog ulja (260 mL), dok je manja količina dobivena kod veće frekvencije elektromotora 30 Hz (80 mL).
- Smanjenjem frekvencije elektromotora povećava se volumen sirovog i finalnog ulja.
- Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače utječe na iskorištenje ulja sjemenki crnog kima tijekom hladnog prešanja.
- Primjenom temperature grijača glave preše 110 °C volumen dobivenog finalnog ulja je najveći (300 mL), dok je primjenom niže temperature 80 °C volumen finalnog ulja najmanji (80 mL).
- Povećanjem temperature grijača glave preše povećava se volumen sirovog i finalnog ulja.
- Veličina nastavka na glavi preše koji definira promjer izlazne pogače i tlak tijekom prešanja utječe na iskorištenje ulja.
- Korištenjem manje veličine otvora glave preše 6 mm dobiven je veći volumen finalnog hladno prešanog ulja crnog kima, u odnosu na primjenu većih otvora glave preše gdje je volumen finalnog ulja manji.
- Povećanjem otvora glave preše za izlaz pogače smanjuje se količina dobivenog sirovog i finalnog ulja.

7. LITERATURA

Akram Khan M: Chemical composition and medicinal properties of *Nigella sativa* Linn. *Inflammopharmacology*, 7:15-35, 1999.

Aljabre S, Alakloby OM, Randhawa M*:* Dermatological effects of *Nigella sativa. Journal of Dermatology & Dermatologic Surgery* 19:92-98, 2015.

Al-Jassir MS: Chemical composition and microflora of black cumin (*Nigella sativa* L.) seeds growing in Saudi Arabia. *Food Chemistry* 45:239–242, 1992.

Atta R: Nigellidine-A new indazole alkaloid from the seed of Nigella sativa. *Tetrahedron Letters* 36:1993–1994, 1995.

Awad AB, Fink CS: Phytosterols as anticancer dietary components: evidence and mechanism of action. *Journal of Nutrition* 130:2127-2130, 2000.

Badary OA, Gamal El-din AM: Inhibitory effect of thymoquinone against 20-methylchlolanthrene-induced fibrosarcoma tumorigenesis. *Cancer Detection and Prevention* 25:362-8, 2001.

Banerjee S, Azmi AS, Padhye S, Singh MW, Baruah JB, Philip PA, Sarkar FH, Mohammad RM: Structure-activity studies on therapeutic potential of thymoquinone analogs in pancreatic cancer. *Pharmaceutical Research* 27:e1146-1158, 2010.

Bhakare HA, Kulkarni, AS, Khotpal RR: Lipid composition of some seeds of central India. *Journal of Food science and Technology-Mysore* 30:54-55, 1993.

Bockisch M: Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.

Broadbent CJ, Pike OA: Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80:59-63, 2003.

Chakravarty N: Inhibition of histamine release from mast cells by nigellone. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology* 70:237-242, 1993.

Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo, 2008.

Curaković M, Lazić V, Gvozdanović J: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja. Zbornik radova, Budva, 1996.

Dehkordi FR, Kamkhah AF: Antihypertensive effect of Nigella sativa seed extract in patients with mild hypertension. *Fundamental & Clinical Pharmacology,* 22:447-52, 2008.

Dimić E : *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet Novi Sad 88-91, 2005.

Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.

Ergović Ravančić M: Tehnologija ulja i masti - priručnik za vježbe. Veleučilište u Požegi, Požega, 2017.

Frega N, Mozzon M, Lercker G: Effect of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76:325-329, 1999.

Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Roudani A, Boulbaroud S, Ibrahimi M, Ahmad M, Sultana S, Hadda TB, Chafchaouni-Moussaoui I, Charrouf Z: Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 14:172-177, 2015.

Houghton PJ, Zarka R, Heras B, Hoult J: Fixed oil of Nigella sativa and derived thymoquinone inhibit eicosanoid generation in leukocytes and membrane lipid peroxidation. *Planta Medica* 61:33–36, 1995.

Karlović Đ i Andrić N: *Kontrola kvalitete semena uljarica*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1996.

Kemal-Aldin A, Anderson R: A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74:375-380, 1997.

Khan MA, Chen HC, Tania M, Zhang DZ: Anticancer activities of Nigella sativa (black cumin). *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines* 8:226e32, 2011.

Khare CP: Encyclopedia of Indian medicinal plants. NewYork: Springes-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

Mahfouz M, El-Dakhakhany M: Some chemical and pharmacological properties of the new antiasthmatic drug "Nigellone". *Egypt Pharmacology Bull,* 42:411-24, 1960.

Majdalawieh AF, Fayyad MW: Recent advances on the anti-cancer properties of Nigella sativa, a widely used food additive. *Journal of Ayurveda and Integrative Medicine* 7:173-180, 2016.

Martinez M, Penci C, Marin A, Ribotta P: Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability. *Journal of Food Engineering* 72: 40-45, 2013.

Martin-Polvillo M, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC: Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society* 81:577-583, 2004.

Moslavac T, Jokić S, Aladić K, Galović M, Šubarić D: Proizvodnja hladno prešanog makovog ulja. Hranom do zdravlja: 9. međunarodni znanstveno-stručni skup 132- 143, 2016.

Moslavac T: Tehnologija ulja i masti, nastavni materijali, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno - tehnološki fakultet Osijek, 2015.

Nickavar B, Mojab F, Javidnia K, Amoli MAR: Chemical composition of the fixed and volatile oils of *Nigella sativa* L. *Iran Zeitschrift fur Naturforschung* 58:629-631, 2003.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.

Pahlow M: *Velika knjiga ljekovitog bilja*. Cankarjeva založba, Ljubljana-Zagreb 1989.

Patterson HBW: *Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meals.* Elsevier, London and New York, 1989.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19.

Rac M: Ulja i masti. Privredni pregled, Beograd, 1964.

Veselinović S i Turkulov J: Uber die Selbsterwarmung der SonnenBlumensaat beim Lagern. Fat Science Technology, 1988.

Vučetin N: *Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži.* Info pak, 2004.

Warrior PK, Nambiar VPK, Chennai R: Indian medicinal plants-a compendium of 500 species 1:139–142, 1993.

Web 1. https://www.indiatvnews.com/lifestyle/health-kalonji-nigella-seeds-tips-for-flat-tummy-567161 [24.8.2020.]

Web 2. https://familyfood.co.za/product/nigella-sativa-black-seeds-black-cumin/ [22.8.2020.]

Web 3. https://www.womenshealthmag.com/weight-loss/a21289383/black-seed-oil/ [22.8.2020.]

Web 4. http://hr.cima-lab.com/nutritional-ingredient/thymoquinone/black-seed-extract-thymoquinone.html [21.8.2020.]

Yousefi M, Barikbin B, Kamalinejad M, Abolhasani E, Ebadi A, Younespour S, Manouchehrian M, Hejazi S: Comparison of therapeutic effect of topical Nigella with Betamethasone and Eucerin in hand eczema. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 27:1498-504, 2013.