Utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenke sikavice na proizvodnju ulja

Šnjarić, Ela

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:109:040985

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

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

Ela Šnjarić

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE SIKAVICE NA PROIZVODNJU ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, lipanj, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje:	Biotehničke znanosti
Znanstveno polje:	Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet:	Tehnologija ulja i masti
Tema rada	je prihvaćena na I redovnoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 30. listopada 2019.
Mentor:	prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi:	Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE SIKAVICE NA PROIZVODNJU ULJA

Ela Šnjarić

Sažetak: U ovom radu istraživan je utjecaj procesnih parametara prešanja sikavice na efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja te njegovu kvalitetu. Prije prešanja određen je udio ulja u sjemenkama sikavice (26,06 %). Prešanje sjemenki sikavice provedeno je na laboratorijskoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem sikavice dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom procesa prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, frekvencija elektromotora i nastavak koji regulira veličinu otvora glave preše. Nakon završetka prešanja provedeno je prirodno taloženje od 14 dana dobivenog sirovog ulja, a potom vakuum filtracija. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: slobodne masne kiseline, peroksidni broj, udio vlage i isparljivih tvari te udio netopljivih nečistoća. Metodom po Soxhlet-u određivana je količina ulja u sjemenkama i zaostalog ulja u pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja sikavice. Rezultati pokazuju da je primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 10 mm, frekvencije elektromotora 25 Hz i temperature zagrijavanja glave preše 110 °C dobiven veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja sikavice, niži udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše.

Ključne riječi: sikavica, ulje sikavice, hladno prešanje, procesni parametri

Rad sadrži:
64 stranica
24 slika
10 tablica
55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane: 17. lipanja 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, 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 20, 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. I in academic year 2019/2020 held on 30 October 2019.
Mentor:	Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Technical assistance:	Daniela Paulik, technical associate

THE INFLUENCE OF COLD PRESSING PARAMETERS OF MILK THISTLE SEEDS ON OIL PRODUCTION

Ela Šnjarić

Summary: In this study we have monitored the influence of process parameters on the efficiency of the pressing Milk thistle seed production of cold pressed oil and its quality. Before pressing, the oil content of Milk thistle seeds was determined (26.06%). Milk thistle seeds pressing was carried out on laboratory screw press for production of cold pressed vegetable oils. Three products were obtained by pressing Milk thistle seeds: unpirified crued 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 of 14 days and vacuum filtration were conducted on unpurified crude oil. By using standard methods we determineted the parametars of oil quality: free faty acid, peroxide value, the proportion of moisture and volatile matter and insoluble impuritie. 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 Milk thistle oil. After applaying the 10 mm press head for cake outcome, 20 Hz frequency of electric motors, and 110 °C heating temperature of press head, the bigger volume of crude and Milk thistle oil was obtained as well as smaller volume of residual oil in the cake and larger level of press operation.

Key words: Milk Thistle seed, Milk Thistle seed oil, cold pressing, process parameters

Thesis contains:
64 pages
24 figures
10 tables
55 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: June 17, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA 4

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine 5

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine 5

2.1.3. Sikavica 12

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE 21

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA 28

2.3.1. Čišćenje sjemenki 29

2.3.2. Ljuštenje sjemenki 29

2.3.3. Mljevenje sjemenki 30

2.3.4. Prešanje sjemenki 30

2.3.5. Odvajanje netopljivih nečistoća 32

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA 33

3. EKSPERIMENTALNI DIO 35

3.1. ZADATAK 36

3.2. MATERIJALI I METODE 36

3.2.1. Materijali 36

3.2.2. Metode rada 39

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači 39

3.2.2.2. Određivanje parametra kvalitete ulja 41

3.2.2.3. Izračunavanje stupnja djelovanja preše 45

4. REZULTATI 46

5. RASPRAVA 51

6. ZAKLJUČCI 57

7. LITERATURA 59

Popis oznaka, kratica i simbola

F	Frekvencija elektromotora
MUFA	Mononezasićene masne kiseline
N	Veličina otvora glave preše
NFE	Ekstrakt bez dušika
Pbr	Peroksidni broj
PUFA	Polinezasićene masne kiseline
SFA	Zasićene masne kiseline
SMK	Slobodne masne kiseline
T	Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače

1. UVOD

Hladno prešana ulja dobivaju se postupkom prešanja uljarica, bez zagrijavanja, gdje sve komponente ostaju u izvornom nepromijenjenom obliku. Iz tog razloga je od iznimne važnosti da sirovina za proizvodnju ulja bude visoke kvalitete jer kod ove tehnologije ne postoji faza koja bi omogućila odstranjivanje nepoželjnih komponenti iz ulja. Kompletna kontrola kvalitete sikavice koja se obavlja prije postupka prešanja obuhvaća: kontrolu senzorskih svojstava, kontrolu zdravstveno – higijenske ispravnosti, kontrolu tehnološke i kemijske kvalitete sirovine te mikrobiološku kontrolu.

Više od 2000 godina sikavica se koristi za liječenje niza bolesti jetre i žučnog mjehura, te zaštitu jetre od kemijskih i okolišnih trovanja toksinima (ubodi insekata, zmijski ugrizi te trovanje gljivama). Sikavica, *Sylibum Marianum L.* se nekad prikupljala iz divljine, a danas se uzgaja za farmaceutsku industriju za ekstrakciju silimarina. Iako je ulje sikavice nusprodukt proizvodnje silimarina, u posljednjih nekoliko godina hladno prešana ulja netradicionalnih sjemenki rastu na važnosti. Zbog raznih sastojaka u ulju koji su korisni za prevenciju bolesti i promicanje zdravlja hladno prešano ulje sikavice se sve češće proizvodi i upotrebljava. Hladno prešano ulje sikavice bogato je nezasićenim masnim kiselinama. Najveći udio ima linolna kiselina (C 18:2), a potom oleinska kiselina (C 18:1). Sastav masnih kiselina ulja sikavice sličan je suncokretovom ulju te se kao takvo može upotrebljavati kao ulje za salatu, za kuhanje, te se može miješati s drugim biljnim uljima kako bi se poboljšala njegova hranjiva vrijednost. Hladno prešano ulje sikavice sadrži i velike količine sterola koji utječu na oksidacijsku i termičku stabilnost ulja. Dok α tokoferoli i polifenoli predstavljaju glavne spojeve u hladno prešanom ulju sikavice za uklanjanje slobodnih radikala.

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sikavice na efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja sikavice. Prešanje sjemenki sikavice provedeno je na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, a tijekom prešanja mijenjana je veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše na izlazu pogače i frekvencija elektromotora (brzina pužnice). Prešanjem sjemenki sikavice dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača.

Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog ulja, a nakon toga je na uzorcima provedena vakuum filtracija kako bi se ulje odvojilo od uljnog taloga.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja sikavice: slobodne masne kiseline, peroksidni broj, udio vlage i isparljivih tvari te udio netopljivih nečistoća. Metodom po Soxhlet-u određena je količina ulja u sjemenkama i zaostalog ulja u pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja sikavice.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Većina biljaka u svom sjemenu i plodu sadrži određenu količinu ulja i masti koje predstavljaju rezervnu hranjivu tvar. Neke biljke sadrže masti i ulja u tragovima, dok neke mogu sadržavati i do 70 %.

Uljarice predstavljaju biljke koje se uzgajaju radi proizvodnje ulja te ih u odnosu na uljarske sirovine ima u znatno manjem broju. Biljke koje se koriste za dobivanje ulja moraju imati minimalan udio ulja koji će omogućiti ekonomski prihvatljivo izdvajanje ulja iz sirovine. Međutim, postoje izuzetci koji se koriste za proizvodnju specijalnih ulja zbog svojih specifičnih karakteristika. U cijelom svijetu postoji više od 20 vrsta biljaka koje se koriste za dobivanje ulja, a 12 uljarica ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

Ulja se mogu podijeliti prema porijeklu sirovine (obuhvaća ulja i masti iz mesnatog dijela ploda, te ulja iz sjemena) i prema dominirajućim masnim kiselinama, odnosno prema porijeklu sjemena. Uljarske kulture se prema tome razvrstavaju u više kategorija:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda:

- maslinovo ulje;
- palmino ulje;
- avokadovo ulje i dr.

2. 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 i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buće, repica, ulje sikavice...);
- ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja...).

3. Ulja i masti prema porijeklu biljke:

- Ulja iz leguminoza (kikiriki, soja....);
- Ulja krstašica (repica, slačica...) (Čorbo, 2008.).

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Kvaliteta finalnog hladno prešanog i djevičanskog ulja ovisi o kvaliteti sirovine i tehnološkom procesu proizvodnje. Od izuzetne je važnosti da sirovina za dobivanje ulja udovoljava strogim uvjetima kvalitete jer tijekom tehnološkog procesa hladnog prešanja ne postoji faza koja omogućuje odstranjivanje nečistoća i nepoželjnih komponenata iz ulja.

Kako bi se dobila odgovarajuća kvaliteta sirovine za proizvodnju hladno prešanih i djevičanskih ulja potrebno je osigurati kvalitetu proizvodnje same sirovine, očuvati kvalitetu tijekom skladištenja do prerade, očuvati kvalitetu sirovine tijekom pripreme prije tehnološkog procesa prešanja te spriječiti kontaminaciju sirovine nepoželjnim ili toksičnim tvarima (Dimić, 2005.).

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

- Odabir sirovine (hibrid, sorta, vrsta…);
- Uvjeti proizvodnje sirovine (zaštita bilja, organska proizvodnja…);
- Uvjeti žetve, transporta, čišćenja i sušenja;
- Kontrolirati uvjete skladištenja sirovine;
- Kontrolirati kvalitetu sirovine do prerade, ali i tijekom prerade (Dimić, 2005.).

Ukoliko su svi navedeni uvjeti ispunjeni sirovina će imati zadovoljavajuću kvalitetu za dobivanje hladno prešanog ulja prema zakonskim propisima.

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kako bi se osigurala odgovarajuća kvaliteta finalnog ulja, neophodno je kontrolirati prilikom prijema kvalitetu same sirovine ispitivanjem svake dopremljene količine. Osnovni cilj kontrole svake dopremljene količine sirovine je:

- dobivanje kompletne slike šarže;
- utvrđivanje da li je 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.).

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja sadrži razne primjese, mikroorganizme i žive insekte koji mogu uzrokovati kvarenje. Osim toga, određena količina zraka te povećana količina vlage unutar mase sirovine može utjecati na biokemijske procese koji umanjuju kvalitetu sirovine.

Zbog toga cjelokupna kvaliteta sirovine obuhvaća: kontrolu senzorskih svojstava, kontrolu zdravstveno – higijenske ispravnosti, mikrobiološku kontrolu te kontrolu tehnološke i kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005.).

Senzorska kvaliteta sirovine

Senzorskom kvalitetom sirovine stječe se opći dojam o fiziološkom i zdravstvenom stanju sirovine te svježini koja predstavlja temeljni faktor za proizvodnju hladno prešanog ulja. Određivanjem senzorske kvalitete ispituje se: boja, okus, miris i izgled sirovine.



Slika 1 Sjemenki sikavice (karakterističan izgled, boja, miris i okus) (Web 1.)

Boja svake sazrele 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 upućivati na 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). Ukoliko 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.).

Okus sirovine za proizvodnju ulja može biti neutralan te ga je teško okarakterizirati ili je svojstven određenoj vrsti sirovine. Okus koji nije karakterističan za sirovinu je najčešće pokazatelj kvarenja. Gorka, kisela, oštra, slatka ili užegla sirovina rezultat je enzimskih, hidrolitičkih, okisidacijskih te mikrobioloških kvarenja. Određivanje okusa vrši se žvakanjem očišćenih sjemenki u različitim dijelovima usne šupljine (Karlović i Andrić, 1996.; Dimić, 2005.).

Miris je senzorsko svojstvo kojeg je teško definirati, karakteristično je za svaku pojedinu sirovinu. Kako bi se procijenila kvaliteta sirovine važnije je ustanoviti odakle nekarakterističan miris potječe, tj. dali je do promjene mirisa došlo zbog razvoja mikroorganizama i plijesni, prisutstva štetočina ili nekarakterističan miris potječe iz okoline (miris skladišta, aromatičnih primjesa, biljaka, vozila i dr.). Miris se određuje trljanjem sjemenki između dlanova te naknadnim mirisanjem. Sirovina se može i zagrijavati kako bi miris postao intenzivniji (Karlović i Andrić, 1996.; Dimić, 2005.).

Kako bi se što bolje procijenila kvaliteta sirovine izuzetno je važno odrediti podrijetlo mirisa. Promjena karakterističnog mirisa može biti uzrokovana razvojem mikroorganizama na površini sirovine, prisustvom raznih primjesa ili zaraženost sirovine štetočinama. Osim toga sirovina može poprimiti iz okoline nekarakterističan miris zbog mirisa u skladištu ili tijekom transporta te od aromatičnih biljaka i njihovih primjesa (Dimić, 2005.).

Zdravstveno – higijenska ispravnost sirovine

Provjera zdravstveno – higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju hladno prešanog ulja provodi se prema odredbama važećeg Zakona. Za razliku od uzimanja uzorka za utvrđivanje kvalitete sirovine, uzimanje uzoraka za kontrolu zdravstveno – higijenske ispravnosti ne mora nužno biti reprezentativan. Naravno, jedino je važno da svaki uzorak bude zdravstveno ispravan i da nema mana koje bi mogle ugroziti zdravlje potrošača. Upravo su zbog toga doneseni posebni propisi po kojima se ispituje sadržaj: patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci u sirovinama za proizvodnju hladno prešanog i djevičanskog ulja (Karlović i Andrić, 1996.).

Tehnološka kvaliteta sirovine

Tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju hladno prešanog ulja utvrđuje se kemijskim analizama tri glavna parametra:

- sadržaj ulja;
- sadržaj vlage;
- sadržaj nečistoća.

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

Sadržaj ulja

Jedan od najznačajnijih pokazatelja kvalitete je upravo sadržaj ulja u sirovini. Pomoću njega se izračunava ekonomska i materijalna bilanca prerade. Sadržaj ulja se iskazuje u postotcima, a dobiva se upotrebom referentne metode koja se temelji na ekstrakciji ulja sa organskim otapalima, nakon čega slijedi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).

Sadržaj vlage

Sadržaj vlage predstavlja količinu slobodne i vezane vode u sirovini. Potrebno ju je poznavati kao bi se tijekom skladištenja i procesa prerade osigurala izvorna kvaliteta sirovine te na kraju dobilo ulje zadovoljavajuće kvalitete. Sadržaj vlage u tek ubranoj sirovini ovisi o stupnju zrelosti i vremenskim uvjetima tijekom žetve. Ekonomska vrijednost sirovine koja se koristi za prešanje je smanjena kod većeg sadržaja vlage jer se samim time smanjuje udio suhe tvari (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Pri povišenom sadržaju vlage dolazi do mnoštva nepoželjnih promjena koje uzrokuju smanjenje kvalitete finalnog ulja. Neke od negativnih promjena su:

- ubrzano mikrobiološko kvarenje (rast plijesni i mikroorganizama);
- hidrolitički procesi → povećana kiselost ulja;
- pojava neugodnog mirisa i okusa sirovine;
- pojačana razgradnja organskih tvari → gubitak dijela suhe tvari;
- intenzivni biokemijski procesi → disanje sirovine → samozagrijavanje zrnene mase (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Kako bi se ove promjene na sirovini spriječile, prije skladištenja sirovinu je potrebno osušiti ispod kritične vlažnosti. Kritična vlaga je ona vrijednost vlage iznad koje dolazi do intenzivnih

biokemijskih procesa. Ona ovisi o sadržaju ulja u sirovini, što je veći sadržaj ulja to će kritična vlaga biti manja (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.).

Sadržaj vlage u sirovini iskazuje se u postotcima, a najraširenija referentna metoda za određivanje je gravimetrijska metoda (ISO 665:2003.) koja daje izuzetno točne rezultate ali je dugotrajna.

Sadržaj nečistoća



Slika 2 Sjemenke sikavice i razne nečistoće (Web 2.)

Nečistoće (**Slika 2**) se smatraju 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.).

Udio anorganskih nečistoća je manji nego organski, no zbog svoje čvrstoće mogu uzrokovati oštećenja uređaja tijekom procesa prerade.

Sadržaj ljuske

Ljuska je omotač koji štiti sjemenku od raznih vanjskih utjecaja, 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

Najvažniji kemijski pokazatelji kvalitete sirovine namijenjene za proizvodnju hladno prešanog ulja su kiselost i oksidacijsko stanje. Za proizvodnju hladno prešanog ulja isključivo se koristi sirovina koja u sebi sadrži ulje zadovoljavajuće kvalitete te iz tog razloga ovi pokazatelji su od iznimne važnosti. Oni direktno odlučuju da li je sirovina pogodna za hladno prešanje ili nije. Parametri kvalitete određeni su Zakonskom regulativom.

Ulja biljnog podrijetla jako brzo mogu podlijeći nepoželjnim promjenama (kemijske reakcije, mikrobiološki i enzimski procesi) što dovodi do kvarenja ulja (Martin–Polvillo i sur., 2004.). Neke vrste kvarenja koje umanjuju kvalitetu sirovine su: hidrolitička razgradnja i oksidacija ulja.

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 %.

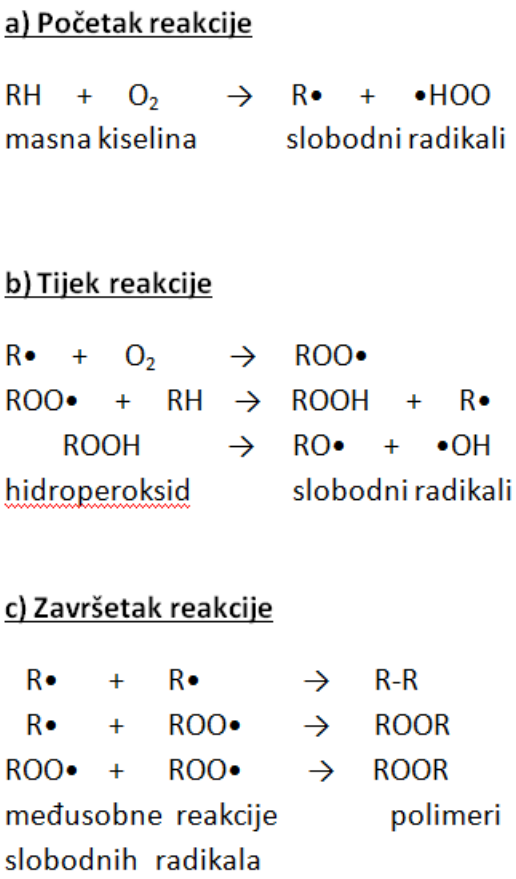
Kiselost ulja se može izraziti i pomoću kiselinskog broja koji predstavlja miligrame KOH potrebnih za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu ulja.

Oksidacija ulja

Djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline dolazi do oksidacije masti i ulja, najpoznatijeg i najčešćeg uzroka kvarenja masti i ulja. Autooksidacija je vrsta kvarenja koja se odvija kod svih vrsta ulja i masti jer sve vrste sadrže više ili manje nezasićenih masnih

kiselina. Ovisno o sastavu masti, postupku proizvodnje, uvjetima čuvanja i skladištenja te prooksidansima i antioksidansima ovisi i brzina ove reakcije. Veća količina polinezasićenih masnih kiselina u ulju prouzrokovat će brže oksidacijske promjene. Najvažniji čimbenici koji će ubrzati 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.

Proces oksidacije ulja je lančana reakcija u kojoj dolazi do stvaranja slobodnih radikala koja se odvija u više faza. U prvoj fazi dolazi do stvaranja slobodnih radikala (R·) vezanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline (RH). U drugoj fazi vezanjem kisika O_2 na slobodne radikale masnih kiselina (R·) nastaju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO·). Primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi), zbog svog labilnog stanja, se u daljnjem procesu razgrađuju na sekundarne produkte (RO· ,ROO· i dr.). Reakcija se lančano nastavlja sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno stvarajući polimere koji nisu aktivni (Ergović Ravančić, 2017.).



Slika 3 Faze autooksidacije (Ergović Ravančić , 2017.).

Tijek procesa autooksidacije se može prikazati na način vidljiv na **Slici 3**.

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. Sikavica

Botanički naziv za sikavicu je *Sylibum Marianum (L.) Gaertn*. Član je porodice Asteraceae. Najraširenij naziv je sikavica no postoji još nekoliko naziva: obični oslobod, osljebad, badelj, divlja artičoka te šarena badeljka, Marijanski čičak, Marijanski bodljikaš itd. (Grlić, 2005.; Kuštrak, 2005.; Bahmani i sur., 2015.).

Sikavica potječe iz planina Sredozemlja i sjevera Afrike. Trenutno raste u Europi, Sjevernoj Africi, Americi i Australiji. Rasprostranjena je na suhim kamenim i sunčanim mjestima kao tvrdokorna i domorodačka invazivna vrsta. Uzgaja se za farmaceutsku industriju u zemljama srednje Europe (Njemačka, Austrija, Mađarska, Poljska), Argentini, Čileu, Kini i Sjevernoj Africi (Kuštrak, 2005.; Kroll i sur., 2007.).

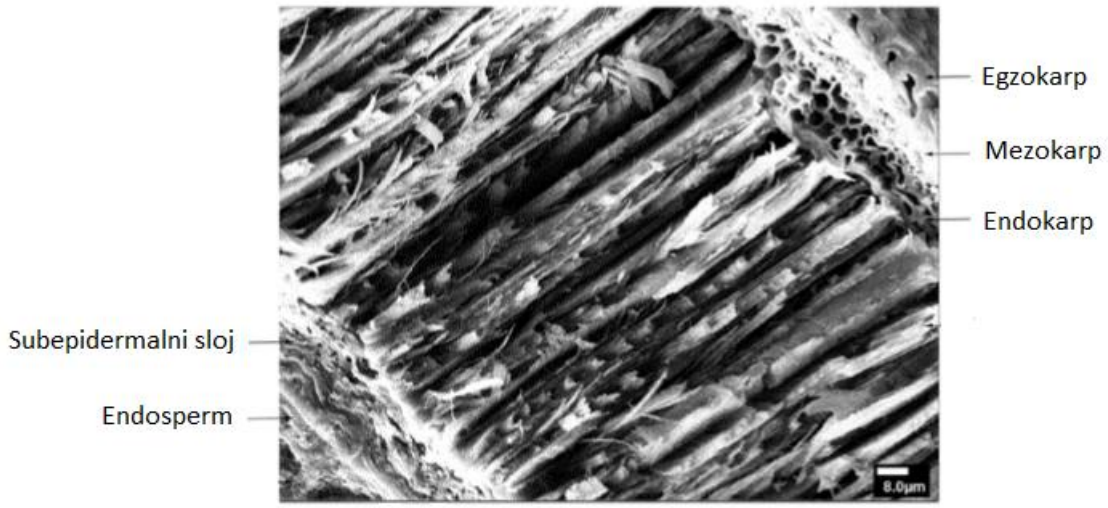


Slika 4 Sikavica (Web 3.)

Sikavica (**Slika 4**) je dvogodišnja zeljasta biljka s velikim široko nazubljenim listovima, tamno zelene boje s prošaranim bijelim prugama. Sikavica u prvoj godini vegetacije razvija prizemne listove, a iz njih izrasta visoka cvjetna stabljika (60 – 150 cm). Cvjetne glavice sikavice su

purpurno crvene boje (neke sorte imaju bijeli cvijet), jajolikog oblika i obavijene su dugim bodljama, a cvjetovi u glavicama su cjevasti. Cvjetne glavice stoje pojedinačno na stabljici dugoj 4 – 5 cm, okružene šiljastim i trnovitim ovojnim listićima (Grlić, 2005.; Kuštrak, 2005.).

Svi dijelovi biljke sikavice su jestivi. Klijavo sjeme, mlade mesnate stabljike, mladi listovi i izdanci koriste se kao salata koja je bogata antioksidantima (Grlić, 2005.; Bahl i sur., 2015.). Sjemenka sikavice je slabog mirisa, a okus je uljast i pomalo gorak. Plodovi sadrže 20 – 30 % ulja, oko 0,6 % fitosterola (sitosterol, stigmasterol, kampesterol i kolesterol) te 20 – 30 % bjelančevina (Kuštrak, 2005.).



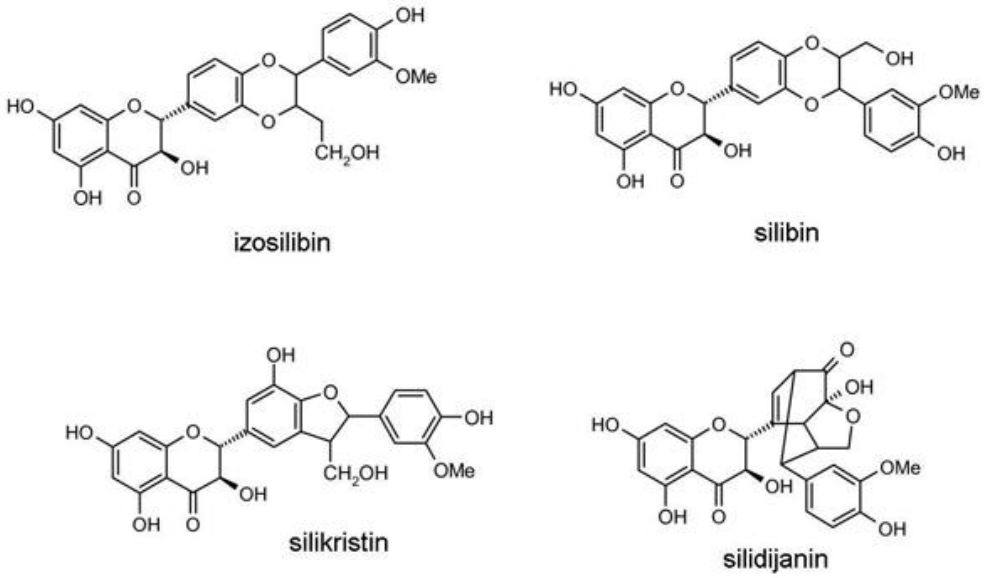
Slika 5 SEM mikrofotografija: Presjek ploda sikavice (Hlangothia i sur., 2016.).

Sjemenke su 6 - 7 mm duge, do 3 mm širine i približno 1,5 mm debele. Glatke su i crno-smeđe boje. Vidljivo iz **Slike 5**, sjemenka sikavice sastoji se od vanjskog epiderma (egzokarpa) koja se u gornjoj trećini sastoji od jako odebljalih membrana. Ispod epiderme nalazi se mezokarp čije produžene i točkaste stanice sadrže tamne tanine koji su odgovorni za pjegav izgled ploda. Endokarp je drvenast, žute boje i sadrži velike kristale kalcijeva oksalata u obliku prizmi. Endosperm se sastoji od sloja stanica s aleuronskim zrncima, kalcijevog oksalata i mnoštvom izduženih stanica ispunjenih kapljicama lipida (Kuštrak, 2005.).

2.1.3.1. Upotreba sikavice

Sikavica je jedna od najproučavanijih ljekovitih biljaka. Ljekoviti dio biljke su sjemenke koje se već više od 2000 godina koriste za liječenje niza bolesti jetre i žučnog mjehura (hepatitis, ciroza, žutica) te zaštitu jetre od kemijskih i okolišnih trovanja toksinima (ubodi insekata, zmijski ugrizi te trovanje gljivama) (Kuštrak, 2005.; Bahmani i sur., 2015.).

Medicinska svojstva sikavice uglavnom se odnose na silimarinske flavonolignane (Bahl i sur., 2015.).



Slika 6 Strukture izomera silimarina

1968. godine Wagner i suradnici su iz plodova sikavice izolirali flavonoidni kompleks silimarin. Flavonoidni kompeks se sastoji od četiri izomera: silibina, izosilibinina, silikristina i silidianina, čije su strukture prikazane na **Slici 6**.

Silibin je biološki najaktivniji spoj i najučinkovitiji dio silimarina. Udio silibina u silimarinu iznosi od 50 do 70 %. On je hepatoprotektivna tvar koja ima antioksidativno djelovanje i njegov udio u žuči je 60 puta viši od ostalih komponenti (Bahmani i sur., 2015.; Pospišil i sur., 2017.).

Silimarin se nalazi u svim dijelovima biljke no najveću koncentraciju imaju sjemenke. Silimarin je glavni bioaktivni sastojak sjemenki sikavice koji se nalazi u sloju endokarpa. U endospermu se silimarin ne nalazi, već se endosperm većinom sastoji od proteina i lipida.

Prema Bahl i sur. (2015.) udio silimarina u sjemenkama iznosi 2,7 %, a novije studije su pokazale kako je prinos silimarina iz samog endokarpa sikavice 6 %, dok je prinos iz cijelog sjemena 2 % (Hlangothia i sur., 2016.).

U ljudskom tijelu, silimarin se u gastrointerstinalnom traktu vrlo lako apsorbira, nakon 2 – 4 h u krvi doseže svoju maksimalnu koncentraciju. 80 % silimarina se izluči iz žuči, a ostatak u urinu (Bahmani i sur., 2015.).

U posljednjih nekoliko godina, hladno prešana ulja netradicionalnih sjemenki kao što su sjemenke lana, sjemenke šafranike, sjemenke šipka i sjemenke sikavice, rastu na važnosti (Abolfazl i sur., 2006.; Bail i sur., 2008.; Houenschil i sur., 2010.; Shaker i sur., 2010.). U današnje vrijeme, zbog interesa potrošača, ulje sjemenki koje je bogato sastojcima

korisnima za prevenciju bolesti i promicanje zdravlja ima veliku potražnju (Gorinstein i sur., 2003.; Garjani i sur., 2009.).

Nekada se sikavica prikupljala iz divljine kako bi se iz njezinog sjemena ekstrahirao silimarin, a danas se uzgaja (Bahl i sur., 2015.).

Sikavica je bogata lipidima (20 – 30 %) koji ometaju ekstrakciju silimarina. Ulje se mora najprije ukloniti iz sjemenki nepolarnim organskim otapalima (Kuštrak, 2005.; Bahl i sur., 2015.). Ulje sikavice je zapravo nusprodukt proizvodnje silimarina.

Za kultivirane vrste sikavice utvrđeno je da je udio ulja u sjemenkama od 17 % do 31 % te se zbog toga sikavica osim za ekstrakciju silimarina uzgaja i za proizvodnju hladno prešanog jestivog ulja, za proizvodnju funkcionalne hrane i u kozmetici (Bahl i sur., 2015.; Pospišil i sur., 2017.).

Sikavica je sigurna i dobro podnošena biljka jer opasnosti za zdravlje potrošača ili nuspojave nisu poznate (Jacobs i sur., 2002.; Shaker i sur., 2010.).

2.1.3.2. Sastav i fizikalno - kemijske karakteristike sjemenki i hladno prešanog ulja sikavice

Iako sjemenka sikavice prvotno služi za dobivanje silimarina, zbog visokog udjela ulja u sjemenkama (**Tablica 1**) koristi se za dobivanje hladno prešanog ulja bogatog linolnom kiselinom i sterolima.

Tablica 1 Osnovni kemijski sastav sjemenki sikavice

Sastojak	**Udio u sjemenki sikavice (%)**	
	(Khan i sur., 2007.)	**(Dabbour i sur., 2014.)**
Vlaga	4,48 ± 0,24	4,61 ± 0,96
Proteini	23,80 ± 0,40	17,64 ± 1,12
Masti	26,05 ± 1,52	26,90 ± 1,10
Vlakna	5,48 ±1,07	25,32 ± 1,12
Pepeo	1,93 ± 0,56	5,10 ± 1,15
NFE (ekstrakt bez dušika)	-	20,43 ± 1,10
Ugljikohidrati	87,65 ± 0,63	-

*Rezultati su navedeni kao srednja vrijednost ± SD (standardna devijacija) (n = 3)

U **Tablici 2** i **Tablici 3** prikazan je sastav masnih kiselina u ulju sikavice. Parry i sur. (2006.) otkrili su 8 masnih kiselina, Fathi – Achachlouei i Azadmard – Damirchi (2009.) 9 masnih kiselina, a Dabbour i sur. (2014.) otkrili su 13 masnih kiselina u ulju sikavice.

Hladno prešano ulje sikavice ima relativno visok udio ukupnih nezasićenih masnih kiselina koje dostižu do 83 % od ukupnih masnih kiselina. Najveći udio od nezasićenih masnih kiselina ima linolna kiselina, a potom slijedi oleinska kiselina. Linolenska kiselina i eikosenska kiselina nalaze se u tragovima.

Tablica 2 Sastav masnih kiselina u ulju sikavice

Masne kiseline	**Udio (%)**					
	(Meddeb i sur.,2017.)	**(Bahl i sur., 2015.)**	**(Dabbour i sur.,2014.)**	**(Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.)**	**(Khan i sur., 2007.)**	**(El-Mallah i sur., 2003.)**
Palmitinska kiselina (C16:0)	5,50 – 11,40	8,00 – 12,00	8,61	7,3 – 8,4	7,22	9,4
Stearinska kiselina (C18:0)	2,90 – 4,75	4,00 – 7,00	5,24	4,6 – 6,8	2,00	6,6
Oleinska kiselina (C18:1)	15,50 – 22,40	30 – 32	22,03	22,8 – 28,9	26,38	20,8
Linolna kiselina (C18:2)	60,30 – 57,00	45 – 49	56,79	49,7 – 56,6	64,40	53,3
Linolenska kiselina (C18:3)	-	<1 – 6	0,76	0,2 – 0,3	-	u tragovima
Arahidonska kiselina (C20:0)	1,80 – 2,90	0 - 4	2,88	2,9 – 4,3	-	3,8
Eikosenska kiselina (C20:1)	<0,2 – 0,85	-	0,76	0,8 – 0,9	-	0,5
Behenska kiselina (C22:0)	0,92 – 2,50	2,40	2,04	2,3 – 2,9	-	2,4
Lignocerna kiselina (C24:0)	0,55 – 0,92	-	0,58	0,6 – 0,8	-	0,7

Udio nezasićenih masnih kiselina ima odlučujuću ulogu u oksidacijskoj stabilnosti finalnog ulja (veći udio nezasićenih masnih kiselina = niža oksidacijska stabilnosti). Osim sastava masnih kiselina na oksidacijsku stabilnost utječe i udio polifenola i antioksidanasa (Luttrodt i sur., 2010.).

Visoke količine polinezasićenih masnih kiselina (linolne kiseline) podložnije su oksidaciji od mononezasićenih masnih kiselina, te što je broj dvostrukih veza u masnim kiselinama veći to je ulje sklonije oksidaciji (Khan i sur., 2007.; Dabbour i sur., 2014.; Meddeb i sur., 2017.).

Izuzev toga, linolna kiselina je esencijalna masna kiselina koja je ključna za formiranje stanica i membrana te vitamina D u ljudskom organizmu (Dimić, 2005.).

Prehrambene masti koje su bogate linolnom kiselinom sprječavaju bolesti srca, arteriosklerozu i snižavaju krvni tlak, a derivati linolne kiseline sastavni su dijelovi membranske plazme i prekursori su nekih metaboličkih putova u organizmu (Khan i sur., 2007.).

Tablica 3 Udio SFA, MUFA i PUFA u ulju sikavice

Masne kiseline	**Količina u ulju sikavice (%)**		
	(Meddeb i sur., 2017.)	**(Dabbour i sur., 2014.)**	**(Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.)**
SFA – zasićene masne kiseline	16,26 – 17,95	19,53	18,9 – 22,8
MUFA – mononezasićene masne kiseline	16,23 – 22,41	22,92	23,7 – 29,7
PUFA – polinezasićene masne kiseline	57,00 – 60,31	57,55	49,9 – 53,9

S druge strane, zasićene masne kiseline (SFA) dosegle su do 20 % ukupnih masnih kiselina (Dabbour i sur., 2014.; Meddeb i sur., 2017.).

Ulje sikavice je po sastavu masnih kiselina sličan ulju uljane repice i ulju lana u kojima oleinska kiselina i linolna čine 70 – 85 %. Međutim, ulje sikavice i lana sadrže više linolne kiseline nego oleinske, dok ulje uljane repice sadrži više oleinske kiseline nego linolne. Sastav masnih kiselina u ulji sikavice je jedinstven i sa većinom ulja se ne podudara. No bogat je nezasićenim masnim kiselinama poput suncokretovog, orahovog i sojinog ulja. Ulje sikavice kao takvo bi se moglo upotrebljavati kao ulje za salatu, kao ulje za kuhanje, može se miješati s drugim biljnim uljima, a kako bi se poboljšala njegova hranjiva vrijednost može se miješati sa zasićenim masnim kiselinama (Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.).

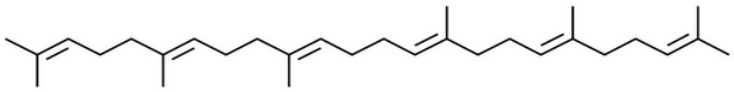
Fitosteroli, steroli biljnog podrijetla, su sastavni dijelovi svih biljaka u malim količinama. Postoji više od 200 poznatih vrsta koje su pronađene u biljkama. Fitosteroli čine glavni dio neosapunjivog dijela biljke. U ljudskom organizmu snižavaju razinu kolesterola u krvi, a u uljima utječu na oksidacijsku i termičku stabilnosti i samim time produžuju trajnost ulja.

Vidljivo iz **Tablice 4** u hladno prešanom ulju sikavice vodeću ulogu ima Beta-sitosterol.

Tablica 4 Sastav fitosterola u hladno prešanom ulju sjemenke sikavice

STEROLI	Količina u ulju sikavice (mg/kg)	
	(Dabbour i sur., 2014.)	(Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.)
Kolesterol	381,70	162,5 – 314,7
Kampesterol	167,80	68,0 – 111,6
Stigmasterol	210,20	100,7 – 132,7
Beta-sitosterol	1136,30	619,3 – 777,1
Sitosterol	42,10	-
Delta-7-kampesterol	52,42	386,5 – 433,8
Delta-7-stigmasterol	400,90	

Skvalen ($C_{30}H_{50}$) (**Slika 7**) je vrlo važan polinezasićeni tekući ugljikovodik koji čini neosapunjivi dio većine biljnih ulja. Skvalen je biokemijski prekursor fitosterola u uljima.



Slika 7 Struktura skvalena

Dabbour i sur. (2014.) otkrili su ga u hladno prešanom ulju sikavice u vrlo maloj količini od 9,35 mg/kg, dok se u maslinovom ulju može pronaći u koncentraciji od 2500 do 9250 ppm.

Tijekom sazrijevanja biljke razina skvalena opada u sjemenkama zbog unutarnjih mehanizama koji se odvijaju (skvalen = prekursor fitosterola). Početkom zrenja biljke razina skvalena raste sve dok sjemenka potpuno ne sazrije, a po završetku zrenja, zbog sudjelovanja u sintezi fitosterola, njegova razina se smanjuje (Dabbour i sur., 2014.).

U **Tablici 5** prikazan je sastav tokoferola, važnih prirodnih skupina spojeva u biljnim uljima. Tokoferoli su biološki antioksidansi koji štite ulje od oksidacijskog kvarenja.

Glavna funkcija α tokoferola (vitamin E) je antioksidativna, uklanja slobodne radikale u biljnim uljima i namirnicama, ali i ljudskom tijelu te sprječava oksidaciju lipida uključujući i polinezasićene masne kiseline i lipidne komponente stanica i membrana organela tako što stabilizira hidroperokside i druge slobodne radikale. Tokoferoli mogu smanjiti rizik od srčanih

i kardiovaskularnih bolesti, odgoditi Alzheimerovu bolest te smanjiti rizik od nekih vrsta karcinoma (Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.; Meddeb i sur., 2017.).

Tablica 5 Sastav tokoferola u hladno prešanom ulju sjemenke sikavice

Tokoferol	**Udio u ulju sikavice (%)**	
	(Meddeb i sur., 2017.).	**(Fathi-Achachlouei i Azadmard-Damirchi, 2009.)**
α tokoferol	278,47 – 286,22	187,4 – 465,1
β tokoferol	3,58 – 6,66	10,1 – 50,9
γ tokoferol	14,24 – 23,94	8,5 – 35,7
δ tokoferol	5,23 – 14,24	18,1 – 80,5

α tokoferol i polifenoli su glavni spojevi u hladno prešanom ulju sikavice koji su odgovorni za uklanjanje slobodnih radikala (Bozan i Temelli, 2008.; Nyam i sur., 2009.).

Tablica 6 prikazuje ukupni fenolni sadržaj u ulju sikavice.

Fenolni spojevi su dio neosapunjivog dijela i čine manje zastupljene sastojke ulja, no zbog njihovih osobina imaju važnu ulogu u okusu ulja, roku trajanja i otpornosti na oksidaciju ulja (Meddeb i sur., 2017.).

Polifenoli u ulju sikavice imaju antioksidacijska i protuupalna, hipolipemična i antikarcinogena svojstva, a jedan od polifenola je silimarin koji ima zaštitnu ulogu jetre (Jacobs i sur., 2002.; Skottova i sur., 2003.; Sobolova i sur., 2006.; Nyiredy i sur., 2008.; Shaker i sur., 2010.).

Tablica 6 Ukupni fenolni sadržaj ulja sikavice

Ukupni fenolni spojevi	**Sadržaju ulju sikavice** (mg GAE / g ulja)	
	(Meddeb i sur.,2017.)	**(Dabbour i sur.,2014.)**
	3,59 – 8,12	1,16

Meddeb i sur. (2017.) odredili su jodni broj u hladno prešanom ulju sikavice (115,61 g I_2 / 100 g ulja) te su te vrijednosti odgovarale vrijednostima koje su objavili Khan i sur. (2007.) (114,8 g I_2 / 100 g ulja), ali su vrijednosti bile više od onih koje su objavili Bahl i sur. (2015.) (97 g I_2 / 100 g ulja).

Visoke vrijednosti jodnog broja u hladno prešanom ulju sikavice su rezultat visokog udjela polinezasićenih masnih kiselina. Takva ulja su pogodna za sušenje ili za jelo, te njegovom upotrebom u ljudskoj prehrani dolazi do snižavanja sadržaja kolesterola u krvi (Meddeb i sur., 2017.; Khan i sur., 2007.).

Prema Meddeb i sur. (2017.) peroksidni i kiselinski broj hladno prešanog ulja sikavice je vrlo nizak. Peroksidni broj iznosi 2,83 – 4,20 meq O_2 / kg ulja (ovisno o ispitivanoj sorti), a kiselinski broj iznosi 5,48 – 8,34 mg KOH / g ulja, dok je prema Dabbour i sur. (2014.) peroksidni broj 0,34 meq O_2 / kg ulja.

Što je niža kiselost ulja, ulje je moguće čuvati duži vremenski period. Što je viša kiselost ulja, u njemu se nalazi veći udio slobodnih masnih kiselina koje se pojavljuju kao rezultat enzimske hidrolize lipazama. Slobodne masne kiseline će prije oksidirati od onih masnih kiselina koje se nalaze u sastavu triacilglicerola te će prije doći do kvarenja ulja i promjene senzorskih svojstava (Maddeb i sur., 2017.).

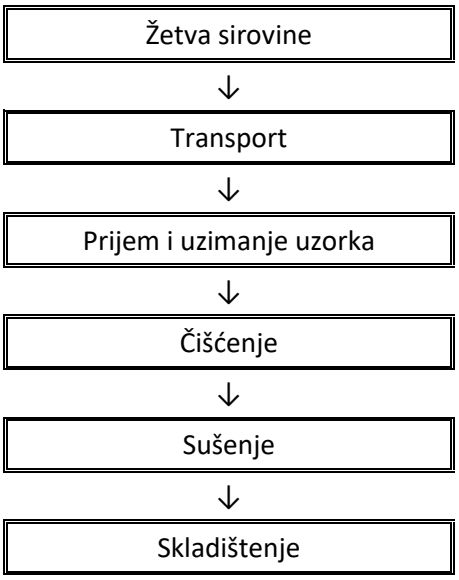
Oksidacijska stabilnost ulja provodi se Rancimat testom gdje je stabilnost ulja sjemenki sikavice izražena kao vrijeme indukcije oksidacije. Prema Meddeb i sur. (2017.) oksidacijska stabilnost na 100 °C iznosila je 4,55 – 8,75 h (ovisno o ispitivanoj sorti). Veću oksidacijsku stabilnosti imala su ulja koja su proučavali Parry i sur. (2006.) (na 80 °C oksidacijska stabilnost je iznosila 13,3 h) te Dabbour i sur. (2014.) (na 80 °C oksidacijska stabilnost je iznosila 55,70 h, dok je na 100 °C iznosila 12,88 h).

Prema Meddeb i sur. (2017.) saponifikacijski broj hladno prešanog ulja sikavice iznosi 128,08 – 205,16 mg KOH / g ulja (ovisno o ispitivanoj sorti), dok prema Khan i sur. (2007.) vrijednost saponifikacijskog broja iznosi 195 – 197 mg KOH / g ulja, a prema Bahl i sur. (2015.) saponifikacijski broj iznosi 199 mg KOH / g ulja. Visoka vrijednost ovog broja ukazuje na postojanje visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina što je povoljno za proizvodnju sapuna.

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Kako bi se osigurala odgovarajuća kvaliteta hladno prešanih ulja potrebno je sačuvati sastojke u zrnu tijekom skladištenja u prirodnom nepromijenjenom obliku. Zadovoljavajuća kvaliteta sirovine za preradu postiže se: kvalitetno obavljenom žetvom, kvalitetnim čišćenjem i sušenjem te skladištenjem sirovine kod najpovoljnijih uvjeta za određenu uljaricu.

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.).



Slika 8 Shema pripreme sirovine za skladištenje

Slika 8 prikazuje proces pripreme sirovine za skladištenje na kraći ili duži vremenski period.

Žetva sirovine

Kvalitetu hladno prešanog ulja određuje svaki korak tijekom obrade sirovine. Pravilna žetva sjemena također je od velike važnosti kako bi se dobio vrhunski kvalitetni proizvod.

Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemena dijele se na tri perioda:

1. Prije žetve – klimatski uvjeti, korovi, izlomljene biljke, štete od insekata, biljne bolesti i sl.
2. Tijekom žetve – način žetve, brzina uređaja za žetvu, broj okretaja bubnja uređaja.
3. Nakon žetve – biološki i biokemijski procesi, fizički čimbenici (Dimić, 2005.).



Slika 9 Žetva sikavice pomoću kombajna (Web 4.)

Žetva sjemena se odvija kada je sjeme tehnološki zrelo, odnosno kada sadržaj vlage u sjemenu omogućava normalno manipuliranje zrnom, a da pri tome ne dođe do promjene kvalitete zrna. Udio vlage za svaku je uljaricu različit. U tehnološkoj zrelosti, sjeme sa većim udjelom ulja mora imati manji udio vlage u zrnu. Također je od izuzetne važnosti da se žetva obavlja kada je sjeme uljarice zrelo, jer je tada udio slobodnih masnih kiselina najniži. Niska količina vlage u zrnu izaziva lomljivost, dok povećana količina vlage u zrnu utječe na povećanje mehaničkih nečistoća u zrnu. Žetva sjemena (**Slika 9**) u današnje vrijeme odvija se isključivo sa uređajima za žetvu, kombajnima. Kako bi tijekom strojne žetve bilo što manje oštećenog sjemena potrebno je pravilno podesiti kombajn i žetvu obaviti kad je udio vlage u sjemenu najpovoljniji. Bolji rezultati žetve, s manje polomljenih zrna, postižu se na manjim obrtajima bubnja kombajna, a razmak između podbubnja i bubnja trebao bi biti što veći (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.; Dimić, 2005.; Čorbo, 2008.).

Kako bi se spriječilo narušavanje kvalitete ulja u sirovini potrebno je biološke i biokemijske procese u sjemenkama nakon žetve držati pod kontrolom. Biološki procesi koji se mogu dogoditi u sjemenkama vezani su za oštećenja od insekata, ptica i glodavaca, a potom i djelovanja mikroorganizama. Biokemijski procesi oštećenja sjemena (hidroliza i oksidacija) se mogu na razne načine uspješno usporiti ali se ne mogu u potpunosti spriječiti. Oštećene, izlomljene, oljuštene ili zgnječene sjemenke su podložnije biokemijskim procesima i poželjno

ih je prije skladištenja ukloniti, a pošto je vrlo teško takve sjemenke ukloniti, potrebno je žetvu obaviti sa što manje oštećenja sjemena (Moslavac, 2015.).

Transport sirovine

Većina sjemenki uljarica se lako transportiraju i skladište. U industriji ulja koriste se različiti uređaji za vertikali 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.).

S obzirom da li se uljarica nalazi 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.

Prijem sirovine i uzimanje uzorka

Prije samog skladištenja sirovine potrebno je provesti detaljnu kontrolu kako bi provjerili njezinu zdravstvenu ispravnost te provjerili tehnološku i kemijsku kvalitetu. Time ćemo saznati da li sirovina može uopće ići na preradu ili ne može. Detaljna kontrola sirovine je neophodna, jer kod hladnog prešanja sirovina ima izravan utjecaj na kvalitetu ulja. Zbog odsustva procesa rafinacije ulja, ne postoji odgovarajući način koji bi naknadno popravio kvalitetu hladno prešanog ulja (Dimić, 2005.).

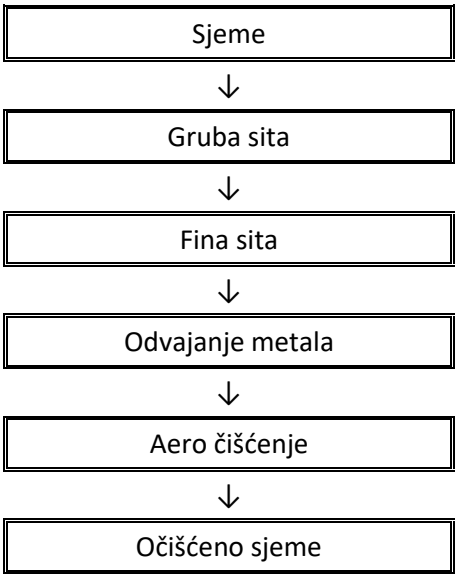
Nakon prijema, sirovini se najprije provjerava zdravstvena ispravnost. Ukoliko se kontrolom sirovine dokaže da sirovina nije zdravstveno ispravna, obavlja se kontrola kemijsko – tehnološke kvalitete. Uzorci koji se uzimaju za kontrolu predstavljaju dio ukupne šarže tj. ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Čišćenje sjemenki

Bez obzira na način ubiranja, nečistoće su prisutne kod svih uljarica. Primjese mogu biti organskog podrijetla (čine oko 90 % ukupne mase) i neorganskog podrijetla (čine oko 10 % ukupne mase).

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 ukoliko se ne uklone (Čorbo, 2008.).

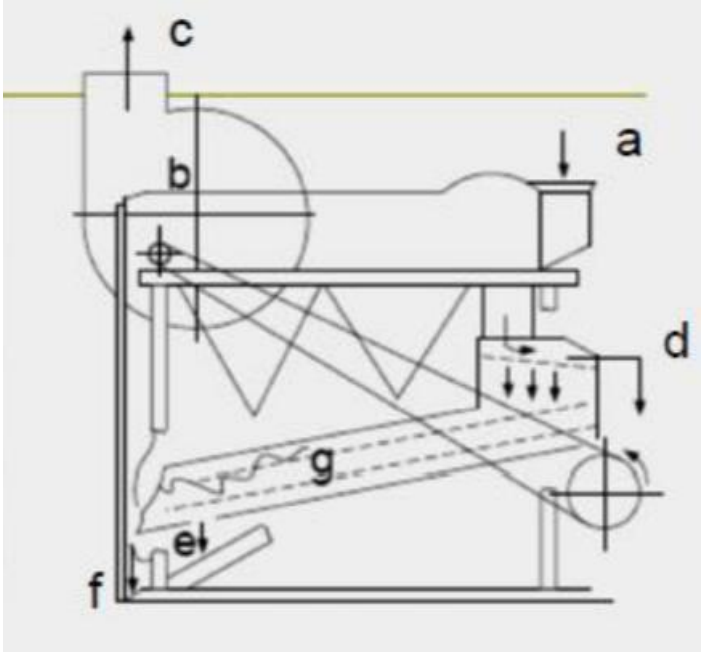
Čišćenje se obavlja i prije skladištenja, ali i prije prerade zrna. Čišćenjem se otklanjaju sve nečistoće koje bi mogle štetno djelovati na uskladištenu sirovinu, pogoršati kvalitetu ulja ili oštetiti uređaje tijekom prerade. Osim toga, nečistoće tijekom skladištenja utječu na smanjenje sadržaja ulja u zrnu.



Slika 10 Shematski prikaz čišćenja sjemenki uljarica (Bockisch, 1998.)

Čišćenje sjemenki je slijed tehnoloških operacija (**Slika 10**) koje se zasnivaju na principima razdvajanja krutog od krutog, a najčešće se obavlja:

- prosijavanje (odvajanje na principu različitih dimenzija sjemenki i nečistoća);
- odvajanje uz pomoć magneta;
- aspiracija (odvajanje na principu različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća) (Dimić, 2005.).



Slika 11 Shema čistilice: ulaz sjemena (a), ventilator (b), izlaz prašine (c), grube nečistoće (d), fine nečistoće (e), očišćeno sjeme (f), sito i rešeto (g), pogonska osovina s ekscentrima (Moslavac, 2015.).

Slika 11 prikazuje shemu čistilice sa vibracijskim sitima i aspiracijom koje se u današnje vrijeme najčešće koriste. Odvajanje nečistoća od zrna odvija se na grubim i finim sitima. Gruba sita se nalaze na vrhu, imaju veće otvore od dimenzije sjemenki, a ispod njih se nalaze perforirana sita s manjim otvorima kroz koje propadaju sitne primjese, a sjemenke ostaju na njima. Aspiracija se temelji na razlici u gustoći, aerodinamičkim svojstvima i specifičnom otporu koje imaju primjese i sjemenke u odnosu na struju zraka (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.; Dimić, 2005.).

Sušenje sjemenki

Žetva sjemenki uljarice se treba obaviti u vrijeme kada je vlaga sjemena ispod kritične vlažnosti, no međutim često smo suočeni s lošim vremenskim uvjetima te je vlaga zrna znatno veća.

Vlaga koja je izmjerena u zrnu predstavlja srednju vrijednost, a pojedina zrna mogu imati nižu ili višu vlagu od izmjerene. Udio vlage u zrnu ovisi i o vremenu berbe tijekom dana. Berba u ranu zoru donosit će vlažnije sjemenke od onih koje su obrane u popodnevnim satima. Također, udio vlage unutar zrna je neravnomjerno raspoređen. U ljusci se nalazi veći udio vlage nego u jezgri. Prije sušenja omjer vode u ljusci i jezgri je 2 : 1, dok nakon sušenja on iznosi 1,5 : 1 (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.; Čorbo, 2008.).

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.).

Za povoljno i sigurno skladištenje te očuvanja kvalitete sjemenki potrebno je smanjiti udio vlage u sjemenkama procesom sušenja. Tehnološka operacija sušenja je vrlo važna jer se njome udio vlage u sjemenkama smanjuje do one vrijednosti koja će zaustaviti enzimsku i biološku aktivnost. Također, snižavanjem udjela vlage u sjemenu uljarice sprječava se intenzivno razmnožavanje mikroorganizama i djelovanje enzima, te se smanjuje mogućnost povećanja kiselosti ulja.

Povećani udio vlage u sjemenkama smanjuje moguće vrijeme skladištenja. Kako bi se sjemenka mogla što duže skladištiti bez promjene njezine kvalitete potrebno je optimirati sadržaj vlage. Za svaku uljaricu propisan je maksimalan sadržaj vlage iznad kojeg nema mogućnosti za pravilno skladištenje. Pri proizvodnji hladno prešanog ulja neophodno je sjemenke nakon žetve odmah podvrgnuti procesu toplinskog sušenja, bez obzira na način skladištenja. Time će se inaktivirati enzimi i usporiti proces hidrolize, odnosno stvaranje slobodnih masnih kiselina koje uzrokuju povećanje kiselosti ulja u sjemenkama tijekom skladištenja (Dimić, 2005.).

Sušenje sjemenki 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 dovođena i odvođenja topline sušenje može biti: kondukcijom (dodirom), konvekcijom, radijacijom (zračenjem) i električno sušenje.

- 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. S obzirom na smjer kretanja sjemenki i sredstva za sušenje, sušenje može biti: istostrujno, protustrujno i unakrsno sušenje (Čorbo, 2008.).

Sadržaj vlage u sjemenkama povezan je i s troškovima sušenja te ujedno predstavljaju i važno ekonomsko pitanje. No kada je u pitanju sirovina iz koje dobivamo hladno prešano ulje, dužina sušenja i troškovi sušenja nemaju prednost nad kvalitetom sirovine (Dimić, 2005.).

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 su razne prostorije koje nisu u početku bile namijenjene skladištenju uljarica. Sirovina se čuva u vrećama ili u rasutom stanju u raznim prostorijama i nadstrešnicama bez čistilica i sušara. Sirovina je u ovakvim skladištima neizbježno izložena štetočinama i hidrolitičkim te oksidacijskim procesima koji negativno utječu na kakvoću sirovine. Zbog toga se ovakva skladišta koriste vrlo kratko vrijeme. Stalno skladište predstavlja građevinski objekt koji je specijaliziran za čuvanje uljarica na duži vremenski period, a može biti podnog ili staničnog tipa te silosi (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.; Čorbo, 2008.).

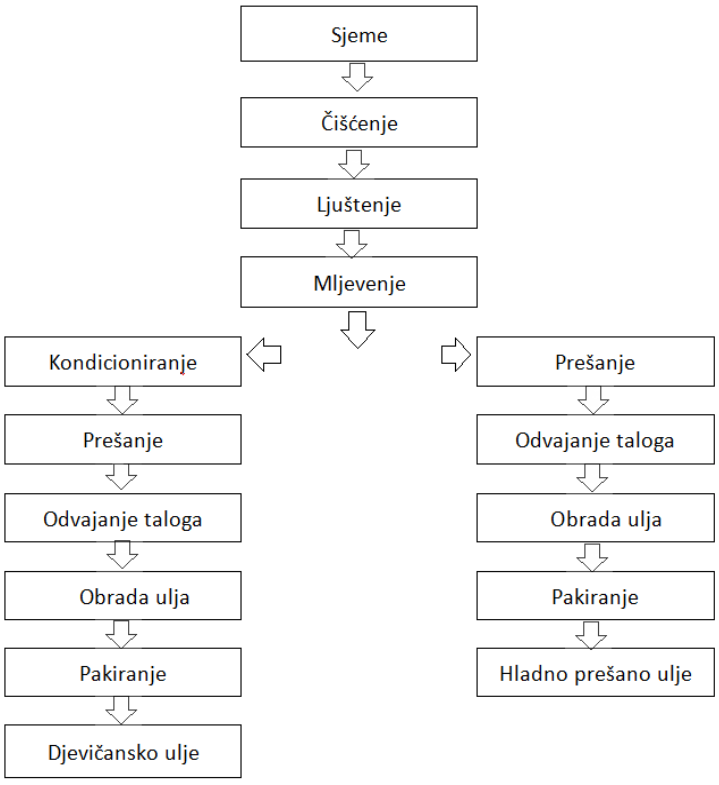
Suvremena podna skladišta mogu biti izgrađena na više etaža te se sastoje od transportnih uređaja, čistilica i sušare. Takva skladišta imaju aktivnu ventilaciju, no zbog velike površine s obzirom na uskladištenu sirovinu rjeđe se koriste. Stanična skladišta su skladišta čija je visina znatno veća od njene širine, a mogu biti i raznih oblika: četvrtastog, šesterokutnog, okruglog i sl. Silosi su objekti koji imaju mnoštvo stanica čiji je transport zrna u potpunosti mehaniziran. Mogu biti izgrađeni od raznih materijala ali pod uvjetom da štite sirovinu od atmosferskog utjecaja. Najčešći materijal koji se koristi za gradnju je armirani beton. Punjenje silosa odvija se odozgo slobodnim padom, a pražnjenje silosa se odvija gravitacijom na dva načina pomoću konusnog ili ravnog dna (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA

Za razliku od izdvajanja ulja iz sjemenki pomoću ekstrakcije s organskim otapalima gdje dolazi do gubitka korisnih komponenti, metoda hladnog prešanja sjemenki je najbolja metoda za izdvajanje ulja iz sjemenki jer sve komponente ostaju u izvornom nepromijenjenom obliku (Parker i sur., 2003.; Parry i sur., 2006.).

Hladno prešano ulje ima duži rok trajanja za razliku od konvencionalnih metoda dobivanja ulja (Vujasinović i sur., 2010.).

Hladno prešano ulje dobiva se procesom prešanja uz prethodno čišćenje, ljuštenje i usitnjavanje mehaničkim putem bez zagrijavanja. **Slika 12** prikazuje tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih i djevičanskih ulja iz uljarica i drugih sirovina. Iako na prvi pogled shema procesa proizvodnje ulja djeluje vrlo jednostavno, ipak vrlo velik broj čimbenika utječe na proizvodnju ulja odgovarajuće kvalitete (Dimić, 2005.).



Slika 12 Blok shema proizvodnje ulja hladnim i toplim prešanjem (Dimić, 2005.).

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih ulja sastoji se od dvije osnovne faze: faza pripreme sirovine za izdvajanja ulja i faza izdvajanja ulja mehaničkim putem. Priprema sirovine za izdvajanje ulja obuhvaća čišćenje, ljuštenje i mljevenje, međutim ovisno

o vrsti sirovine postupak pripreme može obuhvaćati samo čišćenje. Sirovinu treba što bolje pripremiti prije izdvajanja ulja jer zbog odsustva procesa rafinacije ono mora biti što bolje kvalitete (Dimić, 2005.).

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Poznata stara izreka uljara govori kako je dobra priprema sirovine za prešanje pola posla. Čišćenje sjemenki koje se koriste za proizvodnju jestivih ulja obavlja se na istim uređajima i na isti način koji se koristi za skladištenje. Jedina razlika je što se čišćenje ovaj put mora provesti znatno efikasnije, pažljivije i opreznije kako bi se u potpunosti uklonile sve nečistoće.
Izdvajanjem svih nečistoća dobit će se ulje veće kemijske kvalitete i boljih senzorskih svojstava (Dimić, 2005.).

2.3.2. Ljuštenje sjemenki

Ljuštenje sjemenki je postupak kojim se uklanja tvrda ljuska sa sirovine iz koje se tijekom prešanja ne mogu dobiti nikakvi korisni sastojci jer je siromašna lipidima i drugim hranjivim tvarima. Uloga ljuske je zaštita sjemenke od klimatskih i drugih štetnih čimbenika, a ukoliko se ne ukloni prije procesa prešanja može apsorbirati znatne količine ulja i time smanjiti stupanj iskorištenja ulja. Ljuska je građena od celuloznih i hemiceluloznih tvari, te sadrži vrlo malu količinu lipida. Ljuštenjem jezgra sjemenke (bogata uljem) postaje pristupačnija za daljnju obradu (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. Ljusku se najčešće odstranjuje mehaničkim putem pomoću uređaja koji se nazivaju ljuštilice. Mehaničko ljuštenje se sastoji od dvije osnovne tehnološke operacije:

- razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre;
- odvajanje ljuske od jezgre.

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.).

2.3.3. Mljevenje sjemenki

Sirovinu iz koje se izdvaja ulje potrebno je pripremiti prije prešanja. Unutar sjemenke u eleoplazmi, koja ima strukturu gela, se nalaze bjelančevine i ulje povezani unutarnjim silama. Priprema sirovine obuhvaća proces mljevenja sjemenke kako bi se narušila prirodna ravnoteža eleoplazme i kako bi sirovina lakše otpuštala ulje. Narušavanje prirodne ravnoteže može se postići: mehaničkim putem (mljevenjem i djelovanjem topline) ili kemijskim putem (vlaženjem) (Rac, 1964.).

Mljevenje predstavlja vrlo važnu tehnološku operaciju pripreme sjemenke prije prešanja, ali nije neophodna za sve vrste sjemenki. Mljevenjem se povećava površina sirovine, smanjuje se udaljenost sredine sjemene do površine te se ulje lakše izdvaja. Sjemenke se mogu mljeti s ljuskom, bez ljuske ili kombinirano (Dimić, 2005.).

Kako bi postupak mljevenja bio efikasan potrebno je pronaći optimalnu i ravnomjernu veličinu čestica, a to ovisi o veličini stanica sirovine, čvrstoći stanične strukture te debljini i čvrstoći stanične stjenke. Sirovinu s velikim stanicama, tankim staničnim stjenkama i strukture male čvrstoće potrebno je grubo mljeti, dok sirovinu s malim stanicama, jakim staničnim stjenkama i čvrstom staničnom strukturom potrebno je fino mljeti (Rac, 1964.).

U današnje vrijeme mljevenje se najčešće 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 da li će se sirovina prije prešanja mljeti ili neće. Ukoliko se proces mljevenja provodi, najčešće se provodi grubo mljevenje (Dimić, 2005.).

2.3.4. Prešanje sjemenki

Metoda prešanja je najstarija metoda i toliko usavršena da je u većini slučajeva bolja od metode ekstrakcije ulja s otapalima. U prošlosti su se upotrebljavale preše koje su ostavljale velike količine ulja u pogači (> 12 %), dok je kod ekstrakcije s otapalima udio zaostalog ulja u

sačmi bio mnogo manji (ispod 2 %). U današnje vrijeme upotrebom kontinuiranih pužnih preša zaostaje tek 5 – 7 % ulja u pogači te samim time postupak prešanja je ekonomičniji. Hladnim prešanjem ulje manje gubi na svojoj prirodnoj vrijednosti, zadržavaju se aktivni spojevi (esencijalne masne kiseline, fenolne i flavonoidne tvari, tokoferoli, fitosteroli i dr.) te je znatno manje onečišćeno nepoželjnim sastojcima te upravo zbog toga je prešanje u većini slučajeva bolje od ekstrakcije s otapalima (Rac, 1964.; Teh i Birch, 2013.). Kao nusprodukt hladnog prešanja dobiva se uljna pogača u kojoj zaostaje ulje, važni proteini, minerali, vlakna i dr (Quezada i Cherian, 2012.).

Prešanje je tehnološki proces kojim se mehaničkim putem primjenom visokog tlaka iz prethodno pripremljene sirovine izdvaja ulje. Preše mogu biti pužne i hidrauličke. U današnje vrijeme najčešće se koriste pužne preše raznih kapaciteta prerade sirovine koje omogućavaju kontinuiran proces izdvajanja ulja. 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

Kontinuirana pužna preša je uglavnom pužni transporter koji može regulirati količinu ulaznog materijala te samim time mijenja radni tlak unutar preše i može kompenzirati eventualni gubitak tlaka uslijed izlaska isprešanog ulja iz preše. Kontinuirana pužna preša se sastoji od nekoliko osnovnih elemenata: vodoravna pužnica, koš (obavija pužnicu), uređaj za punjenje i doziranje sirovine, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Koš preše u kojoj se nalazi vodoravna pužnica izgrađena je od segmentnih štapića u obliku cijevi i noževa. Štapići se vrlo brzo troše pa se često moraju mijenjati, no zbog njih je koš čvrsto izgrađen kako bi mogao izdržati tlakove unutar preše. Noževi svojim izbočinama dopiru do površine osovine i time sprječavaju okretanje materijala zajedno s pužnicom i usmjeravaju materijal prema izlasku. Princip rada kontinuirane pužne preše je takav da snažna pužnica sirovinu prenosi iz većeg zatvorenog slobodnog prostora u manji zatvoreni slobodni prostor, samim time sirovina ulazi u manji volumen i dolazi do porasta tlaka i izlaska ulja iz sirovine. Prema potrebi debljina pogače se može regulirati korištenjem odgovarajuće konstrukcije izlaznog konusa kojim se ujedno i regulira radni tlak unutar preše (Rac, 1964.; Čorbo, 2008.).

Kontinuirane pužne preše koje rade kao predpreše imaju stupanj djelovanja od 50 % do 60 % u odnosu na sadržaj ulja, dok stupanj djelovanja završnih preša iznosi od 80 % do 90 % (Dimić i Turkulov, 2000.).

Sirovini se zbog velikog trenja u preši može povisiti temperatura, ponekad do 170 °C. Visina temperature izlaznog sirovog ulja je od iznimne važnosti te ne bi smjela prelaziti preko 50 °C kako bi ulje zadržalo svoju kvalitetu. Da bi se izbjegle previsoke temperature, prešanje se

treba provoditi na nižem tlaku ili se trebaju koristiti preše posebne konstrukcije. U tom slučaju volumen sirovog ulja je niži, a udio zaostalog ulja u pogači je veći (Bockisch, 1998.).



Slika 13 Laboratorijska kontinuirana pužna preša proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. (Web 5.)

Slika 13 prikazuje laboratorijsku kontinuiranu pužnu prešu proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. koja je korištena za prešanje sjemenki sikavice.

Hidraulične preše

Hidraulične preše su najstariji strojni uređaji u proizvodnji jestivih biljnih ulja i masti. Mogu biti otvorenog i zatvorenog tipa. Iako su otvorile put razvoja industrije ulja zbog malog tlaka unutar preše te samim time nedovoljno iskorištene sirovine u današnje vrijeme se sve rjeđe koriste. Danas se upotrebljavaju za dobivanje maslinovog ulja i ulja bučinih koštica (Rac, 1964.; Čorbo, 2008.).

2.3.5. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nečistoće koje se nalaze u svježe prešanom sirovom ulju predstavljaju masnu prašinu, sitnije i krupnije dijelove sjemena koje zajedno s uljem izlaze iz preše i nepovoljno utječu na senzorska svojstva ulja ukoliko se ne uklone. Nečistoće se dijele 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).

Najjednostavnija metoda uklanjanja je sedimentacija. Sirovo ulje stavlja se u posudu ili rezervoar gdje odležava neko vrijeme pri sobnoj temperaturi. Sedimentacija se odvija prirodnim putem. Mehaničke nečistoće imaju veću specifičnu masu od ulja te se vremenom talože na dno posude ili rezervoara. Zbog male razlika u specifičnoj masi ulja i nečistoća te visokog viskoziteta ulja, sedimentacija se odvija vrlo sporo što ujedno predstavlja i nedostatak ovog procesa. U praksi taloženje traje nekoliko dana ili nekoliko tjedana.

Proces filtracije sirovog ulja je mnogo efikasniji proces odvajanja nečistoća. Sirovo ulje se propušta kroz filtar 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 filtar preše, kontinuirani filtri i centrifugalni separatori. Filtracija se može provoditi i nekoliko puta ukoliko je to potrebno. Brzina procesa filtracije ovisi i veličini pora filtra, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filterskom 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 jedan od osjetljivih prehrambenih proizvoda po pitanju održivosti. Pod utjecajem temperature, svjetlosti, kisika i ostalih čimbenika može doći do promjene kvalitete tijekom skladištenja. Ambalažni materijal treba zapakirano ulje štititi od vanjskih utjecaja tijekom skladištenja do trenutka uporabe i krajnjeg potrošača. Ambalažni materijali koji se koriste za pakiranje moraju ispunjavati sljedeće uvjete:

- onemogućiti interakciju s proizvodom;
- potpuna zaštita proizvoda;
- dobra fizikalno - mehanička svojstva;
- otpornost na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine;
- termokemijska otpornost kod prerade i punjenja;
- mogućnost jednostavnog otvaranja i zatvaranja;
- potrošaču pružati potrebne informacije (Čorbo, 2008.).

Pakiranje proizvoda u ambalažu je tehnološki proces koji obuhvaća razne operacije (operacije pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenata, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije).

Ambalažni materijal koji se koristi za pakiranje ulja je staklo, polimerni materijali i kombinirani materijali te inoks spremnici. Vrlo je važno da osim zaštitne funkcije ambalaža ima privlačan izgled, oblik, dizajn kako bi ih potrošači najprije uočili. Bez obzira na oblik, vrstu i tip ambalaže moraju biti ispunjeni osnovni uvjeti: zdravstvena ispravnost, fizikalno - mehanička, dimenzijska i barijerna svojstva (Dimić, 2005.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki sikavice s laboratorijskom kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje te kvalitetu hladno prešanog ulja.

Tijekom prešanja ispitani su procesni parametri: veličina nastavka za izlaz pogače (10 mm, 12 mm i 16 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 33 Hz, 40 Hz). Primjenom standardiziranih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i isparljivih tvari te udio netopljivih nečistoća u hladno prešanom ulju sikavice te je utvrđena sukladnost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19. Metodom po Soxhlet-u određen je udio ulja u sjemenkama sikavice i dobivenoj pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja, odnosno njegovo iskorištenje (stupanj djelovanja).

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, osušena i neoljuštena sjemenka sikavice od proizvođača OPG Vučemilović.

Sjemenke sikavice su obrezane iz osušenih zrelih cvjetova te su nekoliko dana sušene na suncu, a potom očišćene od nečistoća pomoću sita. Tako pripremljene sjemenke pohranjene su u ambalažu nepropusnu na vanjske utjecaje i čuvane sve do hladnog prešanja. Primjenom laboratorijske kontinuirane pužne preše proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. (Srbija) (kapaciteta prerade uljarica 20kg/h, snage elektromotora 1,5 kW) prešana je osušena, očišćena, neoljuštena i nesamljevena sjemenka sikavice.

Osim sirovog ulja prešanjem je dobiven i uljni talog te pogača. 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 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 14 Laboratorijska kontinuirana pužna preša tijekom prešanja



Slika 15 Izlaz sirovog ulja sikavice i nečistoća iz preše





Slika 16 i **Slika 17** Sirovo ulje i nusproizvod pogača dobivena prešanjem sjemenki sikavice

Na **Slici 14** je prikazana korištena laboratorijska kontinuirana pužna preša u radu, kapaciteta 20 - 25 kg/h. Pužnica preše zahvaća i transportira sjemenke sikavice iz većeg zatvorenog slobodnog prostora u manji, pri čemu tlak unutar preše raste i sirovo ulje izlazi van (**Slika 15**). Osim sirovog ulja iz laboratorijske kontinuirane preše izlazi i nusprodukt – pogača (**Slika 16** i **Slika 17**), koja je može biti različite debljine ovisno o promjeni nastavka koji regulira veličinu otvora glave preše. Masa polazne sirovine je bila 1 kg, nakon čega su sjemenke neprekidno dodavane kako bi se spriječio prazan hod preše, a samim tim i začepljenje glave preše. Tijekom rada preše mijenjana je veličina otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura zagrijavanja grijača glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice).



Slika 18 Sirovo ulje sjemenki sikavice nakon taloženja od 14 dana

Slika 18 prikazuje sirovo ulje sjemenki sikavice koje je podvrgnuto procesu sedimentacije u trajanju 14 dana. Na površini se nalazi ulje, a na dnu istaložene netopljive nečistoće (krute čestice).





Slika 19 i **Slika 20** Vakuum filtracija sirovog ulja sjemenki sikavice

Slika 19 i **Slika 20** prikazuju proces vakuum filtracije sirovog ulja sjemenki sikavice pomoću Buchnerovog lijevka koji je postavljen na bocu za odsisavanje.

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 21 Aparatura za određivanje udjela ulja po Soxhlet-u

Aparatura za ekstrakciju ulja (**Slika 21**) sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu tikvicu postavi se ekstraktor s tuljkom u kojem se nalazi izvagano 5 g uzoraka, potom se dodaje otapalo petrol-eter, postavi se hladilo i provodi se 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 kako bi bili sigurni da je završena pomoću staklenog štapića se uzme par kapi otapala iz ekstraktora i prenese na filter papir. Ako na filter papiru ne zaostaje masna mrlja ekstrakcija je završena. Nakon završetka ekstrakcije, tuljak s uzorkom izvadimo, a otapalo predestiliramo. Tikvicu s uljem sušimo u sušioniku 1 sat na 105 °C, hladimo i važemo.

Udio ulja izračunava se prema formuli:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(a - b)}{c} * 100 \qquad [\%]$$

a = masa tikvice sa uljem, u gramima;
b = masa prazne tikvice, u gramima;
c = masa ispitivanog uzorka, u gramima.

3.2.2.2. Određivanje parametra kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli triacilglicerola dolazi do hidrolitičke razgradnje te nastanka određenog udjela slobodnih masnih kiselina koje povećavaju kiselost ulja.

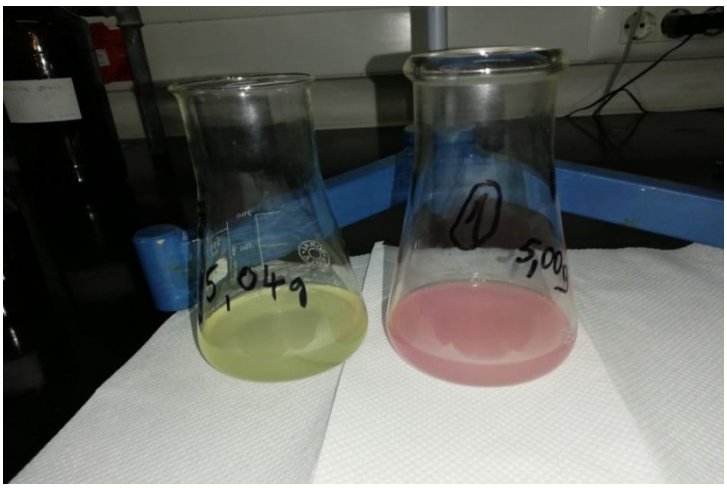
Ukupan udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja ulja, ali i o uvjetima čuvanja te se može izraziti kao: kiselinski stupanj, kiselinski broj i postotak oleinske kiseline.

Slobodne masne kiseline koje su nastale u biljnom ulju određene su standardnom metodom (HRN EN ISO 660:1996) koja se zasniva na principu titracije ulja otopljenog u otapalu s otopinom natrij hidroksida c (NaOH) = 0,1 mol/L uz indikator fenolftalein.

Udio slobodnih masnih kiselina se izražava kao postotak oleinske kiseline te se računa prema formuli:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = \frac{\text{V} * \text{c} * \text{M}}{10 * m}$$

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka, u mililitrima;
c = koncentracija otopine natrij-hidroksida 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 22 Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Slika 22 prikazuje uzorak ulja sjemenki sikavice i otapala (etil-eter i etanol (1:1)) prije titracije te uzorak ulja i otapala nakon titracije s natrij hidroksid c (NaOH) = 0,1 mol/L uz indikator fenolftalein.

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj je parametar koji ukazuje na svježinu, odnosno užeglost neke masti ili ulja. 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:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(\text{V1} - \text{V0}) * 5}{\text{m}} \qquad [\text{mmol O2/ kg}]$$

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

Udio vlage u ulju izračunava se prema formuli:

$$\%\ \text{vlage i isparljivih tvari} = \frac{\mathrm{m1} - \mathrm{m2}}{\mathrm{m1} - \mathrm{m0}} * 100$$

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.

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.

Netopljive nečistoće u ulju određivane su primjenom standardne metode ISO 663/1992 koja se zasniva na tretiranju ulja s organskim otapalom petrol-eterom. Dobivena otopina odstajala je 20 - 30 minuta na 20 °C, a zatim se filtrira uz pomoć vakuuma kroz stakleni lijevak s sinteriranim dnom koji se prethodno sušio u sušioniku, a potom hladio u eksikatoru. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća u ulju izračunava se prema formuli:

$$\%\ netopljive\ nečistoće = \frac{\mathrm{m2} - \mathrm{m1}}{\mathrm{m0}} * 100$$

m_0 = masa uzorka, u gramima;
m_1 = masa osušenog filtar - lijevka, u gramima;
m_2 = masa filtar - lijevka s nečistoćama nakon sušenja, u gramima.





Slika 23 i **Slika 24** Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Slika 23 prikazuje pripremljene uzorke ulja i petrol-etera koji su odstajali 20 – 30 minuta na 20 °C te stakleni lijevci sa sinteriranim dnom, dok **Slika 24** prikazuje proces filtracije uz pomoć vakuuma.

3.2.2.3. Izračunavanje stupnja djelovanja preše

Na temelju udjela ulja u sirovini i dobivenoj pogači, može se izračunati prinos prešanog ulja, odnosno stupanj djelovanja prešanja (Dimić i Turkulov, 2000.).

Količina sirovog ulja dobivenog prešanjem računa se prema formuli (Dimić, 2005.):

$$U = \mathrm{Uo} - \mathrm{Up} * (\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}}) \qquad [\%]$$

U = količina prešanog ulja, u %;
U_o = udio ulja u sirovini, u %;
U_p = udio ulja u pogači, u %;
a = suha tvar u sirovini, u %;
b = suha tvar u pogači, u %.

Stupanj djelovanja prešanja (P) računa se po formuli:

$$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{U}}{Uo} * 100 \qquad [\%]$$

U = količina prešanog ulja, u %;
U_o = udio ulja u sirovini, u %.

4. REZULTATI

PARAMETRI KVALITETE SJEMENKI SIKAVICE

Udio ulja u sjemenkama sikavice je 26,06 %, a udio vlage je 5,33 %.

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Tablica 7 Utjecaj veličine nastavka glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja sikavice.

UZORAK	MASA POLAZNE SIROVINE (kg)	VOLUMEN SIROVOG ULJA (mL)	VOLUMEN FINALNOG ULJA (14 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	TEMPERATURA SIROVOG ULJA (°C)	MASA POGAČE (g)	UDIO ULJA U POGAČI (%)	UDIO VODE U POGAČI (%)	STUPANJ DJELOVANJA PREŠE (%)
N = 12mm T = 90 °C F = 33 Hz	1	270	210	51	741,52	7,27	4,86	72,10
N = 16mm T = 90 °C F = 33 Hz	1	250	160	48	762,13	9,04	5,06	65,31
N = 12mm T = 100 °C F = 25 Hz	1	265	215	54	748,33	7,63	4,56	70,72
N = 16mm T = 100 °C F = 25 Hz	1	250	205	48	764,36	7,91	4,52	69,65
N = 12mm T = 110 °C F = 25 Hz	1	260	215	51	746,03	6,88	4,37	73,60
N = 16mm T = 110 °C F = 25 Hz	1	250	210	51	760,31	7,84	4,39	69,92
N = 10mm T = 110 °C F = 33 Hz	1	275	225	52	740,32	7,52	4,86	71,14
N = 12mm T = 110 °C F = 33 Hz	1	260	200	49	755,21	7,90	4,41	69,69

N = veličina otvora glave preše, definira promjer pogače, u mm;

T = temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, u °C;

F = frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše, u Hz.

Tablica 8 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja sikavice

UZORAK	MASA POLAZNE SIROVINE (kg)	VOLUMEN SIROVOG ULJA (mL)	VOLUMEN FINALNOG ULJA (14 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	TEMPERATURA SIROVOG ULJA (°C)	MASA POGAČE (g)	UDIO ULJA U POGAČI (%)	UDIO VODE U POGAČI (%)	STUPANJ DJELOVANJA PREŠE (%)
N = 16mm **T = 90 °C** F = 25 Hz	1	260	190	53	746,40	8,41	4,97	67,73
N = 16mm **T = 100 °C** F = 25 Hz	1	250	205	48	764,36	7,91	4,52	69,65
N = 16mm **T = 110 °C** F = 25 Hz	1	250	210	51	760,31	7,84	4,39	69,92
N = 12mm **T = 100 °C** F = 25 Hz	1	265	215	54	748,33	7,63	4,56	70,72
N = 12mm **T = 110 °C** F = 25 Hz	1	260	215	51	746,03	6,88	4,37	73,60
N = 12mm **T = 100 °C** F = 40 Hz	1	260	195	56	755,10	8,73	4,56	66,50
N = 12mm **T = 110 °C** F = 40 Hz	1	260	205	56	755,27	8,02	4,20	69,22

Tablica 9 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja sikavice

UZORAK	MASA POLAZNE SIROVINE (kg)	VOLUMEN SIROVOG ULJA (mL)	VOLUMEN FINALNOG ULJA (14 dana taloženje i vakuum filtracija) (mL)	TEMPERATURA SIROVOG ULJA (°C)	MASA POGAČE (g)	UDIO ULJA U POGAČI (%)	UDIO VODE U POGAČI (%)	STUPANJ DJELOVANJA PREŠE (%)
N = 16mm T = 90 °C **F = 25 Hz**	1	260	190	53	746,40	8,41	4,97	67,73
N = 16mm T = 90 °C **F = 33 Hz**	1	250	160	48	762,13	9,04	5,06	65,31
N = 16mm T = 90 °C **F = 40 Hz**	1	250	180	52	754,73	9,87	5,05	62,13
N = 12mm T = 100 °C **F = 25 Hz**	1	265	215	54	748,33	7,63	4,56	70,72
N = 12mm T = 100 °C **F = 33 Hz**	1	260	190	54	752,63	7,86	4,72	69,84
N = 12mm T = 100 °C **F = 40 Hz**	1	260	195	56	755,10	8,73	4,56	66,50
N = 12mm T = 110 °C **F = 25 Hz**	1	260	215	51	746,03	6,88	4,37	73,60
N = 12mm T = 110 °C **F = 33 Hz**	1	260	200	49	755,21	7,90	4,41	69,69
N = 12mm T = 110 °C **F = 40 Hz**	1	260	205	56	755,27	8,02	4,20	69,22

Tablica 10 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja sikavice

PARAMETRI KVALITETE	**Ulje sikavice**	**Pravilnik (NN 11/19)**
Slobodne masne kiseline (SMK), %	1,01	max. 2
Peroksidni broj (Pbr), mmol O_2/kg	2,59	max. 7
Udio vlage i isparljivih tvari, %	0,06	max. 0,4
Udio netopljivih nečistoća, %	0,26	max. 0,05

5. RASPRAVA

Prije početka prešanja sjemenki sikavice na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši određen je udio ulja u sjemenkama koji je izražen kao srednja vrijednost te je iznosio 26,06 % te udio vlage u sjemenkama sikavice izražena kao srednja vrijednost koja je iznosila 5,33 %. Khan i sur. (2007.) također su u svom istraživanju odredili udio ulja (26,05 %) i udio vlage (4,48 %) u sjemenkama sikavice koje su koristili za dobivanje ulja. Novije studije koje su proveli Dabbour i sur. (2014.) pokazuju kako je udio ulja u sjemenkama sikavice iznosio 26,90 %, dok je udio vode bio 4,61 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenki sikavice laboratorijskom kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje ulja prikazani su u **Tablicama 7 - 9**. Tijekom prešanja ispitali su se procesni parametri: veličina nastavka za izlaz pogače (10 mm, 12 mm, 16 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 33 Hz i 40 Hz) koja regulira brzinu pužnice tijekom hladnog prešanja sjemenki sikavice.

U **Tablici 7** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja veličine nastavka glave preše za izlaz pogače (10 mm, 12 mm, 16 mm) tijekom prešanja sjemenki sikavice na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja. Prešanje sjemenki sikavice je provedeno na uzorku sirovine od 1 kg kod konstantnih parametara čija je T = 90 °C i F = 33 Hz. Dobiveni rezultati pokazuju da se korištenjem nastavka za izlaz pogače N = 12 mm proizvelo 270 mL sirovog ulja čija je temperatura neposredno nakon izlaza iz preše iznosila 51 °C. Proizvedeno sirovo ulje u sebi sadrži krute čestice (netopljive nečistoće) iz sjemenke koje se moraju ukloniti kako bi se dobio finalni proizvod. Nakon taloženja od 14 dana i vakuum filtracije dobiveno je 210 mL finalnog ulja. Daljnjim analitičkim određivanjem utvrđen je udio zaostalog ulja u pogači koji iznosi 7,27 % te udio vode u pogači koja iznosi 4,86 %. Na temelju ovih podataka izračunat je stupanj djelovanja preše koji iznosi 72,10 % kod ovih uvjeta prešanja sjemenki. Korištenjem nastavka za izlaz pogače većeg promjera (N = 16 mm) kod iste temperature i frekvencije elektromotora dobiveno je 250 mL sirovog ulja temperature 48 °C, a nakon taloženja od 14 dana dobiveno je 160 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 9,04 %, a udio vode 5,06 %. Stupanj djelovanja preše je iznosi 65,31 %.

Ova vrsta ispitivanja utjecaja promjene veličine nastavka glave preše za izlaz pogače (N = 12 mm i N = 16 mm) primijenjena je i kod parametara veće temperature grijača glave preše T = 100 °C i T = 110 °C, ali manje frekvencije elektromotora F = 25 Hz. Kod primjene T = 100 °C i F = 25 Hz i veličine otvora glave preše 12 mm dobiveno je 265 mL sirovog ulja temperature 54 °C te je taloženjem i vakuum filtracijom nakon 14 dana dobiveno 215 mL finalnog hladnog prešanog ulja. Analitički je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači te je iznosio 7,63 % te udio vode od 4,56 %. Povećanjem veličine otvora glave preše (N = 16 mm) dobiveno je 15 mL sirovog ulja manje nego kod N = 12 mm (250 mL) te je bila manja temperatura sirovog ulja (48 °C). Udio finalnog ulja je iznosio 205 mL što je za 10 mL manje od prethodnog mjerenja. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 7,91 %, a udio

vode u pogači je iznosio 4,52 %. Stupanj djelovanja preše se povećanjem s N = 12 mm na N = 16 mm smanjio sa 70,72 % na 69,65 %.

Povećanjem temperature na 110 °C kod iste frekvencije elektromotora (F = 25 Hz) te veličine otvora glave preše 12 mm dobiveno je 260 mL sirovog ulja temperature 51 °C neposredno nakon izlaska iz preše. Taloženjem i vakuum filtracijom je dobiveno 215 mL finalnog hladno prešanog ulja sikavice. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 6,88 %, a stupanj djelovanja preše 73,60 %. Povećanjem veličine otvora glave preše (N = 16 mm) dobiveno je 250 mL sirovog ulja temperature 51 °C što je za 10 mL manje nego kod N = 12 mm. Volumen finalnog ulja također se smanjio za 5 mL te je iznosio 210 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 7,84 %, a stupanj djelovanja preše 69,92 %. Iz navedenih rezultata zaključujemo da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje ulja kod proizvodnje hladno prešanog ulja sikavice.

Ova vrsta ispitivanja provedena je i na N = 10 mm i N = 12 mm pri T = 110 °C i F = 33 Hz.

Moslavac i sur. (2014.) u svojim studijima utvrdili su da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje hladno prešanog ulja divljeg lana (*Camelina Sativa* L.). Jokić i sur. (2014.) utvrdili su isto na hladno prešanom orahovom ulju, te su Moslavac i sur. (2017.) u svojim studijima također zaključili da veličini otvora glave preše utječe na proces proizvodnje ulja primjenom kontinuirane pužne preše prešajući koštice buče.

Rac (1964.) i Moslavac i sur. (2016.) napominju kako debljina 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 hladno prešanog ulja te manje ulja zaostaje u pogači. Također, analiza dobivenih rezultata pokazuje da se povećanjem nastavka za izlaz pogače na glavi preše stupanj djelovanje preše smanjuje.

U **Tablici 8** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja promjene temperature grijača glave preše kod izlaza pogače tijekom prešanja na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja sikavice.

Prešanjem ulja na temperaturi grijača glave kod izlaza pogače od 90 °C pri N = 16 mm i F = 25 Hz dobiveno je 260 mL sirovog ulja temperature 53 °C mjereno neposredno nakon izlaska iz preše, a taloženjem i vakuum filtracijom nakon 14 dana dobiveno je 190 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 8,41 %, dok je udio vode u pogači iznosio 4,97 %, te je iz navedenih podataka izračunat stupanj djelovanja preše 67,73 %. Povećavanjem temperature grijača glave kod izlaza pogače tijekom prešanja s 90 °C na 100 °C, a potom i na 110 °C dovelo je do smanjenja volumena sirovog ulja na 250 mL, ali se dobilo više finalnog ulja (kod temperature 100 °C = 205 mL; kod temperature 110 °C = 210 mL) nego kod temperature od 90 °C što nam pokazuje da je tijekom filtracije bilo manje

taloga u sirovom ulju. Također, povećanjem temperature došlo je do povećanja stupnja djelovanja preše (kod temperature 100 °C = 69,65 %; kod temperature 110 °C = 69,92 %) te manjeg udjela vode u pogači (kod temperature 100 °C = 4,52 %; kod temperature 110 °C = 4,39 %). Udio zaostalog ulja u pogači je kod temperature grijača glave preše kod izlaza pogače od 100 °C iznosio 7,91 %, dok je kod temperature grijača glave preše kod izlaza pogače od 110 °C iznosio 7,84 %.

Ova vrsta ispitivanja primijenjena je i kod manje veličine otvora glave preše (N = 12 mm) ali iste frekvencije (F = 25 Hz) kao i kod veće frekvencije elektromotora (F = 40 Hz). Upotrebom nastavka za izlaz pogače 12 mm i frekvencije elektromotora od 25 Hz pri temperaturi grijača glave preše za izlaz pogače 100 °C dobiveno je 265 mL sirovog ulja te 215 mL finalnog hladno prešanog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 7,63 %, a udio vode 4,56 %. Kod sljedećeg ispitivanja utjecaja temperature grijača glave preše za izlaz pogače od 110 °C dobiveni su sljedeći rezultati: volumen sirovog ulja (260 mL), volumen finalnog ulja (215 mL), udio zaostalog ulja u pogači je niži (6,88 %) kao i udio vode u pogači (4,56 %). Na temelju dobivenih rezultata izračunati su stupnjevi djelovanja preše (kod 100 °C = 70,72 %, kod 110 °C = 73,60 %). Kod tih ispitivanja primjećujemo kako povećanjem temperature dolazi do povećanja volumena finalnog hladno prešanog ulja sikavice sa manje zaostalog udjela ulja u pogači te je samim time stupanj djelovanja preše veći.

Također, Moslavac i sur. (2016.; 2017.) u svojim istraživanjima utvrđuju da procesni parametar promjene temperature grijača glave preše utječe na proizvodnju ulja iz maka i koštice šljive te dolaze do zaključka da porastom temperature grijača glave preše raste i volumen dobivenog finalnog hladno prešanog ulja uz smanjenje zaostalog ulja u pogači. 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 ulja tijekom prešanja.

U **Tablici 9** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) (25 Hz, 33 Hz, 40 Hz) tijekom prešanja na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja sikavice.
Prešanjem sjemenke (mase 1 kg) kod radnih uvjeta F = 25 Hz pri N = 16 mm i T = 90 °C dobilo se 260 mL sirovog ulja čija je temperatura neposredno nakon izlaska iz preše iznosila 53 °C. Volumen finalnog ulja sikavice nakon taloženja i vakuum filtracije je 190 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 8,41 %, udio vode u pogači iznosio je 4,97 %. Na temelju ovih podataka izračunat je stupanj djelovanja preše koji iznosi 67,73 %.

Povećanjem frekvencije elektromotora sa 25 Hz na 33 Hz dolazi do smanjenja udjela sirovog ulja na 250 mL čija je temperatura bila nešto niža (48 °C) i udjela finalnog hladno prešanog ulja sikavice (160 mL). Udio ulja u pogači je veći (9,04 %), kao i udio vode (5,06 %) nego onaj

koji se provodio pri F = 25 Hz, a stupanj djelovanja preše je manji (65,31 %). Daljnjim povećanjem frekvencije elektromotora na 40 Hz dolazi do izlaza manjeg volumena sirovog ulja (250 mL) temperature 52 °C te se nakon taloženja i vakuum filtracije dobiva 180 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je povećavanjem frekvencije sve veći i iznosio je 9,87 %, a udio vode u pogači je iznosio 5,05 %. Izračunom je dobiven još manji stupanj djelovanja preše (62,13 %).

Ova vrsta ispitivanja provedena je i na N = 12 mm i T = 100 °C. Promjenom tj. porastom frekvencije elektromotora (sa 25 Hz na 33 Hz, a potom na 40 Hz) dobivena je gotovo identična količina sirovog ulja, ali se volumen finalnog ulja razlikuje. Tako je kod F = 25 Hz dobiveno 215 mL finalnog ulja, kod F = 33 Hz dobiveno 190 mL finalnog ulja, a kod F = 40 Hz dobiveno 195 mL finalnog ulja. Samim time najviše ulja u pogači zaostaje kod frekvencije elektromotora od 40 Hz (8,73 %), a najmanje kod frekvencije elektromotora 25 Hz (7,63 %). Udio vode u pogači bio je najveći kod F = 33 Hz i iznosio je 4,72 %, dok je kod F = 25 Hz i F = 40 Hz bio jednak i iznosio je 4,56 %. Stupanj djelovanja preše kod F = 25 Hz iznosi 70,72 %, kod F = 33 Hz iznosi 69,84 %, dok kod F = 40 Hz iznosi 66,50 %.

Osim na T = 100 °C, ovo ispitivanje je provedeno i T = 110 °C (N = 12 mm, F = 25 Hz, 33 Hz, 40 Hz).

Iz dobivenih rezultata zaključujemo da se povećavanjem frekvencije elektromotora stupanj djelovanja preše smanjuje jer zaostaje veći udio zaostalog ulja u pogači. Najmanje finalnog ulja dobiveno srednje korištenoj na frekvenciji elektromotora od 33 Hz, a najviše na najniže korištenoj frekvenciji elektromotora od 25 Hz.

Moslavac i sur. (2017.; 2019.) istražuju optimizaciji proizvodnje hladno prešanog ulja bučine koštice i hladno prešanog ulja konoplje pomoću kontinuirane pužne preše te također utvrđuju kako frekvencija elektromotora utječe na proces proizvodnje ulja. U svojim istraživanjima navode i da primjenom manje frekvencije elektromotora se proizvede veća količina ulja nego na većim frekvencijama jer se materijal unutar preše zadržava duže vrijeme (pod tlakom) što uvelike utječe na efikasnije cijeđenje ulja, te time i na bolje iskorištenje.
Kartika i sur. (2010.) također ističu kako promjena frekvencije elektromotora ima utjecaj na iskorištenje ulja.

Hladno prešano ulje sikavice koje je proizvedeno mijenjanjem procesnih parametara prešanja je 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). Rezultati ovih početnih kemijskih karakteristika odnosno parametara kvalitete nalaze se u **Tablici 10** te pokazuju kako je hladno prešano ulje sikavice u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), dok je udio netopljivih nečistoća povećan i iznosi 0,26 % što premašuje maksimalno dozvoljenu vrijednost od 0,05 % prema Pravilniku i ne

udovoljava zahtjevima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Stoga je potrebno provesti sedimentaciju sirovog ulja sikavice duži period od 14 dana. Hladno prešano ulje sikavice je dobre kvalitete i pokazuje nisku vrijednost slobodnih masnih kiselina (1,01 %), peroksidnog broja (2,59 mmol O_2/kg) i mali udio vlage i isparljivih tvari (0,06 %).

6. ZAKLJUČCI

Na temelju ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenke sikavice na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog ulja doneseni su sljedeći zaključci:

1. Analitičkim metodama određen je udio ulja u sjemenkama sikavice i iznosi 26,06 %, a udio vlage 5,33 %.

2. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje ulja sikavice tijekom hladnog prešanja.

3. Primjenom manje veličine otvora glave preše dobiven je veći volumen sirovog ulja i finalnog hladno prešanog ulja sikavice, manji je udio zaostalog ulja u pogači te je veći stupanj djelovanja preše u odnosu na primjenu većeg otvora glave preše.

4. Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače utječe na iskorištenje ulja sjemenki sikavice tijekom hladnog prešanja.

5. Prešanjem sjemenki sikavice kod temperature grijača glave preše od 90 °C zaostaje veći udio ulja u pogači, volumen finalnog ulja je manji, a stupanj djelovanja preše niži u odnosu na temperature grijača glave preše od 100 °C i 110 °C.

6. Frekvencija elektromotora tijekom hladnog prešanja sjemenki sikavice utječe na iskorištenje ulja.

7. Prešanjem sjemenki sikavice kod frekvencije elektromotora 25 Hz dobivena je najveća količina finalnog ulja, dok je najmanja količina dobivena kod frekvencije elektromotora 33 Hz.

8. Porastom frekvencije elektromotora s 25 Hz na 33 Hz, a potom na 40 Hz smanjuje se stupanj djelovanja preše, a udio zaostalog ulja u pogači se povećava.

9. Proizvedeno hladno prešano ulje sikavice je dobre kvalitete, vrijednosti slobodnih masnih kiselina (SMK), peroksidnog broja te udjela vlage i isparljivih tvari su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), dok udio netopljivih nečistoća malo odstupa od maksimalno dopuštene vrijednosti koja je propisana Pravilnikom.

7. LITERATURA

Abolfazl F; Barzegar M; Azizi M H: Determination of fatty acids and total lipid content in oil seed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. Journal of Food Composition and Analysis 19:676-680, 2006.

Bail S; Stuebiger G; Krist S; Untrwager H i Buchbaner G: Characterization of Various grape seed oils by volatile compounds, triacylghyceral composition, total phenols and antioxidant capacity. Food Chemistry 108:1122-1132, 2008.

Bahl J R; Bansal R P; Goel R; Kumar S: Properties of the seed oil of a dwarf cultivar of the pharmaceutical silymarin producing plant Silybum marianum (L.) Gaertn. developed in India. Indian Journal of Natural Products and Resources 6 (2):127–133, 2015.

Bahmani M; Shirzad H; Rafieian S i Rafieian-Kopaei M: Silybum marianum: Beyond Hepatoprotection. Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine 20(4):292-301, 2015.

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

Bozan B i Temelli F: Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. Bioresource Technology 99:6354-6359, 2008.

Broadbent C J; Pike O A: Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. Journal of the American Oil Chemists Society, 80: 59-63, 2003.

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

Dabbour I R; Al-Ismail K M; Takruri H R; Azzeh F S: Chemical characteristics and antioxidant content properties of cold pressed seed oil of wild milk thistle plant grown in Jordan. Pakistan Journal of Nutrtion 13 (2):67–78, 2014.

Deublein D: Zarkleinerungsmaschinen fur die Olsaatenaufbereitung. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1988.

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.

El-Mallah M H; Safinaz; El-Shami M; Hassanein M M: Detailed studies on some lipids of Silybum marianum(L.) seed oil. Grasas Aceites 54:397-402, 2003.

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

Fathi – Achachlouei B i Azadmard – Damirchi S: Milk Thistle Seed oil constituents from different varieties grown in Iran. Journal of the American Oil Chemists' Society 86:643-649, 2009.

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 (3): 325-329, 1999.

Garjani A; Fathiazad F; Zakheri A; Akbari N A; Azmarmie A F; Andalib S i Maleki-Dizaji N: The effect of total extract of Securigera Securidaca L. seeds on serum lipid profiles, antioxidant status and vascular function in hypercholesterolemic rats. Journal of Ethnopharmacology 126:525-532, 2009.

Grlić Lj: Enciklopedija samoniklog jestivog bilja. Biblioteka Natura, Rijeka, 2005.

Gorinstein S; Leontowicz H; Lojek A; Ciz M; Krzminski R; Zachwieja Z; Jastrzebski Z; Delgado-Licon E; Martin Belloso O i Trachtenberg S: Seed oil improve lipid metabolism and increase antioxidant potential in rats fed diets containing cholesterol. Nutrition Research 23:317-330, 2003.

Hlangothia D; Abdel-Rahman F; Nguyen T; Anthony K i Mahmoud A Saleh: Distribution of Silymarin in the Fruit of Silybum marianum L.. Pharmaceutica Analytica Acta 7:11, 2016.

Houenschil A; Bretzel R; Hardt P D; Ewald N: Seccessful tretment of severe hypertriglyceridemia wiht a formula diet rich in omega – 3 fatty acids and medium-chain triglycerides. Annals of Nutrition and Metabolism 56:170-175, 2010.

Jacobs B P; Dennehy C; Ramirez G i Lawrence V A: Milk thistle for the treatment of liver disease: A systematic review and meta-analysis. The American Journal of Medicine 113:506-515, 2002.

Jokić S; Moslavac T; Bošnjak A; Aladić K; Rajić M; Bilić M: Optimisation of walnut oil production. Croatian Journal of Food Science and Technology 6 (1):27-35, 2014.

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

Kartika A; Pontalier P Y; Rigal L: Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. Industrial Crops and Products 72, 297-304, 2010.

Khan I; Khattak H U; Ullah I; Bangash F K: Study of the physicochemical properties of Silybum marianum seed oil. Journal of the Chemical Society of Pakistan 29:545–548, 2007.

Kroll D J; Shaw H S i Oberlies NH: Milk thistle nomenclature: why it matters in cancer research and pharmacokinetic studies. Integrative Cancer Therapies 6:110-119, 2007.

Kuštrak D: Farmakognozija fitofarmacija. Golden marketing – Tehnička knjiga, Zagreb, 2005.

Luttrodt H; Luther M; Slavin M; Yin J; Parry J i Yu L: Fatty acid profile, thymoquinon content, oxidative stability and antioxidant properties of cold-pressed black cumin seed oils. Journal of Food Science and Technology LEB 43:1409-1413, 2010.

Martin-Polvillo M; Marquez-Ruiz G; Dobarganes M C: 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.

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.

Meddeb W; Rezig L; Abderrabba M; Lizard G; Mejri M: Tunisian Milk Thistle: An investigation oft he chemical composition and the characterization od its cold-pressed seed oils. International Journal of Molecular Sciences 18:2582, 2017.

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

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

Moslavac T; Jokić S; Jurić T; Krajna H; Konjarević A; Muhamedbegović B; Šubarić D: Utjecaj prešanja koštice buče i dodatka antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja. Glasnik zaštite bilja 6:86-96, 2017.

Moslavac T; Jokić S; Šubarić D; Aladić K; Vukoja J; Prce N: Pressing and Supercritical CO2 extraction of Camelina sativa oil. Industrial crops and products 54:122-129, 2014.

Moslavac T; Jokić S; Šubarić D; Cikoš A-M; Lončarić M: Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog ulja koštice šljive. Hranom do zdravlja: zbornik radova s 10. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa 203-214, 2017.

Moslavac T; Jokić S; Šubarić D; Kelnerić L; Berović N: Utjecaj prešanja i mikrovalnog zagrijavanja na proizvodnju i održivost ulja konoplje sorte Finola. Glasnik zaštite bilja 4:56-67, 2019.

Nyam K L; Tan C P; Lai O M; Long K i Cheman B Y: Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oil. Journal of Food Science and Technology LEB 42:1396-1403, 2009.

Nyiredy S; Szucs Z; Antus S; Samu Z: New components from Silybum Marianum L. Fruits: A theory comes true. Chromatographia 68:5-11, 2008.

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

Parker T D; Adams D A; Zhou K; Harris A i Yu L: Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. Journal of Food Science 68:1240-1243, 2003.

Parry J W; Hao Z; Luther M; Su L; Zhou K; Yu L L: Characterization od cold-pressed Onion, Parsley, Cardamom, Mullein, Roasted Pumpkin and Milk thistle oils. Journal of the American Oil Chemists' Society 83:847-854, 2006.

Pospišil M; Brčić M; Pospišil A; Butorac J i Šoljić M: Utjecaj količine sjemena za sjetvu na agronomska svojstva i sastavnice prinosa sikavice (Silybum marianum L. Gaertn.). 52. Hrvatski i 12. Međunarodni simpozij agronoma, Dubrovnik, 2017.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19.,2019.

Quezada N; Cherian G: Lipid characterization and antioxidant status of the seeds and meals of Camelina sativaand flax. European Journal of Lipid Science and Technology 114: 974–982, 2012.

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

Shaker E; Mahmoud H i Mnaa S: Silymarin, the antioxidant components and Silybum Marianum extracts prevent liver damage. Food and Chemical Toxicology 48:803-806, 2010.

Skottova N; Vecera R; Urban K K; Vana P; Walterova D i Cvak L: Effects of polyphenolic fraction of silymarin on lipoprotein profile in rats fed cholesterol-rich diets. Pharmacological Research 47:17-26, 2003.

Sobolova L; Skottova N; Vecera R i Urbanek K: Effect of silymarin and its polyphemolic fraction on cholesterol absorption in rats. Pharmacological Research 53:104-112, 2006.

Teh S S; Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. Journal of Food Composition and Analysis 30: 26–31, 2013.

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

Vujasinović V; Djilas S; Dimić E; Romanić R; Takači A: Shelf life of cold pressed pumpkin (Cucurbita pepo L.) seed oil obtained with a screw press. Journal of the American Oil Chemists' Society 87:1497-1505, 2010.

Izvori slika:

Web 1: https://naturalwealth.com.hr/zivjeti-zdravije/iz-prirode-zdravlje/sikavica-42/ [pristupljeno, 10.1.2020.]

Web 2: https://www.njuskalo.hr/ostali-orasasti-plodovi/sikavica-sjeme-oglas-29997028 [pristupljeno, 4.3.2020.]

Web 3: https://www.dobrarada.sk/clanok/pestrec-mariansky-bodliak-ktory-lieci.html#common-image--0-1901496 [pristupljeno, 18.1.2020.]

Web 4: http://www.usask.ca/agriculture/plantsci/vegetable/images/medicinal/medphoto/mtharvest.jpg [pristupljeno, 25.1.2020.]

Web 5: http://www.elektromotor-simon.com/proizvodi/masine_za_preradu/presa_za_ulje/ [pristupljeno, 16.12.2019.]