

Utjecaj vrste pužnice i procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja sikavice

Jurić, Andreas

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:109:665065>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Andreas Jurić

**UTJECAJ VRSTE PUŽNICE I PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA
ISKORIŠTENJE ULJA SIKAVICE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad, 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 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 21. rujna 2020.

Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

Pomoć pri izradi: Daniela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ VRSTE PUŽNICE I PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA SIKAVICE

Andreas Jurić

Sažetak: Zadatak diplomskog rada bio je ispitati utjecaj vrste pužnice i procesnih parametara prešanja sjemenki sikavice na iskorištenje hladno prešanog ulja. Hladno prešano ulje sikavice proizvedeno je na kontinuiranoj pužnoj preši. Ispitan je utjecaj dvije vrste pužnice sa različitom dubinom navoja. Prilikom procesa prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora i nastavak za izlaz pogače. Na proizvedenom hladno prešanom ulju sikavice ispitani su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode, udio netopljivih nečistoća i utvrđena je sukladnost s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.

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

Rad sadrži: 60 stranica
14 slika
10 tablica
45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane: 27. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

graduate thesis

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

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on September 21, 2020.

Mentor: Tihomir Moslavac, PhD, full prof.

Technical assistance: Daniela Paulik, technical associate

INFLUENCE OF SCREW PRESS TYPE AND PRESSING PROCESS PARAMETERS ON MILK THISTLE SEED OIL UTILISATION Andreas Jurić

Summary: The aim of this research was to examine the influence of screw press type and process parameters of pressing Milk Thistle Seeds on the utilisation of cold pressed oil. Cold pressed Milk Thistle Seed oil was produced with a continuous screw press. The influence of two types of screw press with different thread depths was examined. During the pressing process, the process parameters were changed: temperature of the press heating head, the frequency of electric motor and output cake thickness. The basic quality parameters that were tested on the produced cold pressed Milk Thistle Seed oil: peroxide value, free fatty acid, water content, proportion of insoluble impurities and compliance with the Ordinance on edible oils and fats was determined.

Key words: Milk Thistle Seed, Milk Thistle Seed oil, screw press type, process parameters, cold pressing

Thesis contains: 60 pages
14 figures
10 tables
45 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: October 27, 2020.

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

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	6
2.1.3. Sikavica (<i>Silybum marianum</i>)	11
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE	20
2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG BILNOG ULJA	26
2.3.1. Čišćenje sjemenki	27
2.3.2. Ljuštenje sjemenki	27
2.3.3. Mljevenje sjemenki	28
2.3.4. Prešanje sjemenki	29
2.3.5. Odvajanje netopljivih nečistoća	31
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 parametara kvalitete ulja	40
4. REZULTATI	44
5. RASPRAVA	48
6. ZAKLJUČCI	54
7. LITERATURA	57

Popis oznaka, kratica i simbola

F	Frekvencija elektromotora
MUFA	Mononezasićene masne kiseline
N	Veličina otvora glave preše
OPG	Obiteljsko poljoprivredno gospodarstvo
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

Sikavica, *Silybum Marianum L.*, je dvogodišnja zeljasta biljka koja se dugi niz godina upotrebljava za poboljšanje ljudskog zdravlja. Prvenstveno se koristi za liječenje niza bolesti jetre, te bolesti žučnog mjehura, psorijaze, sniženja kolesterola. Kao lijek se koristi zreli i osušeni plod koji je iznimno ljekovit zbog prisutnosti silimarina. Silimarin je aktivni sastojak sikavice koji pomaže popraviti oštećenja na jetri nastalih pretjeranom konzumacijom alkohola, gaziranih pića, te upotrebom drugih toksičnih tvari i raznih lijekova.

Iako se sikavica najčešće koristila za ekstrakciju silimarina, u današnje vrijeme se sve češće proizvodi hladno prešano ulje sikavice. Hladno prešana biljna ulja predstavljaju izvor energije za ljudski organizam, a proizvode se postupkom mehaničkog prešanja bez zagrijavanja kako bi se očuvala nutritivna vrijednost i potpuna kvaliteta. Zbog svog kemijskog sastava, posebno esencijalnih masnih kiselina, važna su za očuvanje zdravlja i prevenciju bolesti. Hladno prešano ulje sikavice bogato je nezasićenim masnim kiselinama od kojih najviše prevladavaju linolna kiselina (C 18:2), te oleinska kiselina (C 18:1). Ulje sikavice također sadrži velike količine sterola koji utječu na oksidacijsku i termičku stabilnost ulja, dok su za uklanjanje slobodnih radikala u ulju zaduženi α -tokoferoli i polifenoli.

U ovome istraživanju zadatak je bio ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenke sikavice na učinkovitost proizvodnje hladno prešanog ulja sikavice. Prešanje sikavice je provedeno na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši, gdje su se tijekom prešanja mijenjali parametri poput veličine otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora te tip pužnice. Nakon prešanja dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Zatim je određen volumen i temperatura sirovog ulje, masa pogače, vrijeme potrebno za prešanje te volumen finalnog ulja koji se dobio nakon što je provedeno taloženje i vakuum filtracija sirovog ulja kako bi se ulje odvojilo od uljnog taloga.

Također su, primjenom standardnih metoda, određeni osnovni parametri kvalitete ulja sikavice: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i udio netopljivih nečistoća. Ekstrakcijom ulja po Soxhlet-u određen je udio ulja u sjemenkama sikavice i pogači koja zaostaje nakon prešanja kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Uljarice su biljke koje se uzgajaju isključivo zbog proizvodnje jestivih ulja. Većina biljaka u sjemenu ili plodu sadrži masti i ulja. U nekim se udio masti i ulja kreće i do 70 %, a u nekima se nalazi u tragovima. Sirovine koje se koriste za dobivanje ulja moraju imati minimalan udio ulja koji omogućuje njegovo ekonomski prihvatljivo izdvajanje i biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju (Dimić, 2005.).

Podjela ulja se može odrediti s obzirom na nekoliko čimbenika poput porijekla sirovine, dominirajućih masnih kiselina, porijekla sjemena. Prema tome razlikujemo:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmينو ulje, avokado ulje.
2. Ulja i masti iz sjemenki/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
 - laurinske masti i ulja (palmine koštice, kokos);
 - masti stearinske i palmitinske kiseline (shea maslac, kakao maslac...);
 - ulja palmitinske kiseline (palmينو ulje, pamukovo ulje...);
 - ulja oleinske kiseline (ulje sikavice, ulje šafranike, suncokretovo ulje, sezamovo ulje, ulje kukuruzne klice, koštice buče, repice...);
 - ulje linolenske kiseline (lan, konoplja, soja...).
3. Ulja i masti prema porijeklu biljke:
 - ulja iz leguminoza (kikiriki, soja...);
 - ulja krstašica (repica, slačica...) (Bockisch, 1998.).

S obzirom na tehnološki postupak koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se dijele na sljedeće kategorije (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/19):

1. Hladno prešana ulja;
2. Rafinirana ulja;
3. Djevičanska ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, samo mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, bez primjene topline. Temperatura tijekom postupka prešanja ne smije biti viša od 50 °C. Tijekom ovog postupka ujedno se provodi i čišćenje sirovog ulja sedimentacijom, centrifugiranjem, filtriranjem i pranjem vodom.

Rafinirana ulja dobivaju se procesom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja. Procesom rafinacije dolazi do smanjenja stabilnosti ulja zbog toga što se osim uklanjanja nepoželjnih sastojaka, uklanjaju i prirodni antioksidansi poput karotenoida, tokoferola, lecitina. Može doći do onečišćenja ulja teškim metalima koji ubrzavaju oksidaciju ulja i uzrokuju njegovo kvarenje.

Djevičanska ulja su proizvodi koji se dobivaju mehaničkim postupkom prešanja uz upotrebu topline. Potrebno je provoditi čišćenje kao kod proizvodnje hladno prešanog ulja.

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Proizvodnja hladno prešanih i djevičanskih nerafiniranih ulja zahtjeva znatno strože kriterije za kvalitetu polazne sirovine. Razlog za inzistiranjem ispunjavanja tih kriterija proizlazi iz činjenice da tijekom proizvodnje takvih kategorija jestivih ulja ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nečistoća i nepoželjnih komponenata iz ulja, pa zbog toga sirovina mora biti određene kvalitete.

Kvaliteta sirovine za proizvodnju hladno prešanih ulja mora se sagledati sa nekoliko aspekata, što podrazumijeva:

- osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje same sirovine;
- očuvanje kvalitete prilikom skladištenja, sve do prerade;
- očuvanje kvalitete sirovine kod pripreme za izdvajanje ulja i
- sprječavanje kontaminacije sirovine nepoželjnim ili toksičnim tvarima (Dimić, 2005.).

Da bi uvjeti kvalitete bili ispunjeni tijekom cijelog procesa, od proizvodnje sirovine sve do finalnog proizvoda, mora se voditi računa o:

- odabiru sirovine (vrsta, sorta, hibrid i sl.);
- uvjetima proizvodnje sirovine (zaštita bilja, organska proizvodnja i dr.);
- uvjetima žetve, čišćenja, sušenja, transporta i sl.;
- primjeni kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine i
- kontroli kvalitete sirovine do prerade i tijekom prerade.

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

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kontrola kvalitete sirovine je neophodna radi osiguravanja odgovarajuće kvalitete hladno prešanih ulja, te se iz tog razloga prilikom prijema provodi ispitivanje svake dopremljene količine sirovine. Cilj kontrole je:

- dobivanje kompletne slike o kvaliteti 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.).

U smjesi sirovine mogu se nalaziti primjese, mikroorganizmi, živi insekti koji mogu uzrokovati kvarenje. Također mogu sadržavati odgovarajuću količinu vlage i zraka koji utječu na biokemijske procese u sirovini. S toga, potpuna kontrola kvalitete sirovine sadrži:

- kontrolu senzorskih svojstava;
- kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti;
- mikrobiološku kvalitetu;
- kontrolu tehnološke kvalitete i
- kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005.).

Senzorska kvaliteta sirovine

Procjenom senzorske kvalitete sirovine ispituje se boja, miris, okus i izgled sirovine te se na temelju toga dobiva opći utisak o fiziološkom, zdravstvenom stanju i svježini sirovine što je presudan čimbenik u proizvodnji hladno prešanih ulja.

Svaka vrsta, sorta, hibrid sirovine ima karakterističnu boju i svako odstupanje od karakteristične boje može biti pokazatelj promjene kvalitete. Nekarakteristična boja može biti pokazatelj prisustva veće količine nedozrele sirovine, znak prisustva veće količine nečistoća ili znak da je tijekom skladištenja došlo do samozagrijavanja. Proces samozagrijavanja se događa spontano uslijed neadekvatnog čuvanja pri čemu dolazi do fizioloških promjena i slabe predaje

topline između sjemena, te samim time dolazi do povećanja temperature i većeg sadržaja vlage uskladištene sirovine. Do promjene boje može doći i razvijanjem mikroorganizama na površini sirovine, npr. plijesni. Sirovo ulje iz takve sirovine će biti slabije kvalitete i znatno tamnije boje (Dimić, 2005.).

Određivanje boje provodi se izravnim vizualnim promatranjem sirovine, te se također kontrolira i na presjeku sirovine (Karlović i Andrić, 1996.).

Miris je također karakterističan za svaku vrstu uljarica i teško ga je definirati. Za utvrđivanje senzorske kvalitete sirovine važno je odrediti odakle potječe nekarakteristični miris, tj. da li je do promjene mirisa došlo zbog razvoja mikroorganizama, prisustva primjesa i zaraženosti štetocinima ili je sirovina poprimila miris iz okoline koji može potjecati od skladišta, aromatičnih primjesa, aromatičnih biljaka ili transportnog sredstva (Dimić, 2005.).

Miris se određuje trljanjem sjemenki između dlanova te naknadnim mirisanjem. Sirovina se može i zagrijavati kako bi miris postao intenzivniji (Karlović i Andrić, 1996.).

Okus uljarica može se okarakterizirati kao neutralan ili je svojstven određenoj vrsti sirovine. Gorak, kiseo, oštar, sladak okus, te okus na užeglo nisu karakteristični okusi za sirovinu te kao takvi ukazuju na razne procese kvarenja poput: oksidacijskih, hidrolitičkih, enzimskih, mikrobioloških, čiji je rezultat razgradnja lipida, proteina, fosfatida i drugih sastojaka (Dimić, 2005.).

Određivanje okusa sirovine vrši se žvakanjem očišćenih sjemenki u različitim dijelovima usne šupljine sa zatvorenim ustima (Karlović i Andrić, 1996.).

Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine

Provjera zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja se provodi prema odredbama važećeg Pravilnika o jestivim uljima i mastima. Važno je napomenuti kako se način uzimanja uzorka za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti i kvalitete sirovine bitno razlikuju. Prilikom uzimanja uzorka za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti nije nužno da uzorak bude reprezentativan, nego je važno da svaki uzorak bude zdravstveno ispravan, tj. da nema mana koje bi mogle ugroziti zdravlje potrošača. Zbog toga su doneseni posebni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci u sirovinama za proizvodnju hladno prešanog ulja (Karlović i Andrić, 1996.).

Tehnološka kvaliteta sirovine

Tehnološka kvaliteta sirovine za proizvodnju ulja utvrđuje se na bazi kemijskih analiza tri osnovna pokazatelja:

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

Uz ove karakteristike moguće je utvrditi i sadržaj proteina, sadržaj celuloze i sadržaj ljuske, odnosno omjer ljuske i jezgre (Dimić, 2005.).

a) Sadržaj vlage

Sadržaj vlage predstavlja količinu slobodne i vezane vode u sirovini te se izražava u postotcima. Utvrđivanje sadržaja vlage je važno zbog sigurnog skladištenja sirovine, zbog kvalitete ulja te procesa prerade (Dimić, 2005.).

Sadržaj vlage u sirovini ovisi o stupnju zrelosti sirovine i vremenskim uvjetima tijekom žetve. Kod većeg sadržaja vlage udio suhe tvari je manji te je time smanjena ekonomska vrijednost takve uljarice. Visok sadržaj vlage uzrokuje mnoge nepoželjne promjene koje dovode do smanjenja kvalitete finalnog ulja. Neke od tih promjena su:

- ubrzano mikrobiološko kvarenje (rast plijesni i drugih mikroorganizama);
- ubrzani hidrolitički procesi (dolazi do povećanja kiselosti ulja);
- pojava neugodnog mirisa i okusa sirovine;
- pojačana razgradnja organske tvari (gubitak dijela suhe tvari);
- intenzivni biokemijski procesi (disanje sirovine → samozagrijavanje zrnene mase) (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Kako bi se spriječili navedeni procesi, sirovinu je prije skladištenja potrebno osušiti ispod kritične vlažnosti. Kritična vlaga predstavlja graničnu vrijednost iznad koje započinju intenzivni biokemijski procesi. Ovisi o sadržaju ulja u sirovini, što je veći sadržaj ulja u sirovini to je kritična vlažnost manja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

Najčešće korištena metoda za određivanje sadržaja vlage je gravimetrijska metoda (ISO 665:2003.) koja daje iznimno točne rezultate, ali je postupak određivanja dugotrajan.

b) Sadržaj ulja

Sadržaj ulja u sirovini jedan je od najbitnijih indikatora kvalitete sirovine na temelju kojeg se izračunava ekonomska i materijalna bilanca prerade. Iskazuje se u postotcima, a dobiva se pomoću standardne referentne metode koja se temelji na ekstrakciji ulja organskim otapalom, nakon čega se sadržaj ulja određuje gravimetrijski (ISO 659:2003.).

c) Sadržaj nečistoća

Nečistoće predstavljaju sve strane tvari organskog i anorganskog podrijetla, odnosno sve ono što nije sirovina koja se ispituje. Pod pojmom organskih nečistoća podrazumijevamo dijelove biljke, strano sjeme i sl., dok u anorganske nečistoće spadaju: zemlja, kamenčići, dijelovi metala ili stakla, prašina i sl. Iz uzorka se mogu izdvojiti:

- ručnim prebiranjem pomoću pincete (referentna metoda), ili
- prosijavanjem (brza metoda) (Karlović i Andrić, 1996.).

d) Sadržaj ljuske

Ljuska je omotač celuloznog sastava čija je uloga zaštita jezgre od raznih utjecaja. Količina ljuske u sirovini, tj. odnos ljuske i jezgre je od velike važnosti kod proizvodnje hladno prešanih ulja jer utječe na:

- učinkovitost procesa prešanja;
- kvalitetu i senzorska svojstva ulja i
- udio proteina u pogači (Dimić, 2005.).

Debljina i tvrdoća ljuske te otpornost na pucanje su vrlo bitni parametri koji utječu na ljuštenje same sirovine (Turkulov i sur., 1983.).

Kemijska kvaliteta sirovine

Kiselost i oksidacijsko stanje ulja su najvažniji pokazatelji kemijske kvalitete sirovine namijenjene za proizvodnju hladno prešanog ulja iz razloga što neposredno odlučuju da li je sirovina pogodna za prešanje ili ne. Zakonskom regulativom određeni su parametri kvalitete te ulje još u sjemenki mora ispunjavati zadovoljavajuću kvalitetu.

a) Hidrolitičko kvarenje

Hidrolitičko kvarenje podrazumijeva razgradnju triglicerida uz prisustvo vode i lipolitičkih enzima (lipaze), pri čemu se oslobađaju slobodne masne kiseline. Upravo zbog tih reakcija dolazi do povećanja kiselosti ulja. Ovaj tip kvarenja se najčešće pojavljuje u samoj sirovini te se zbog toga mora voditi briga o pravilnom načinu čuvanja sirovine. Također je potrebno pripaziti na povećani sadržaja vlage i temperature (od 55 do 80 °C) koji ubrzavaju proces razgradnje i povećavaju kiselost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

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

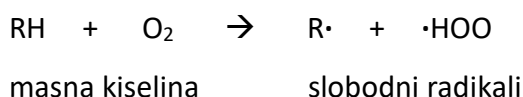
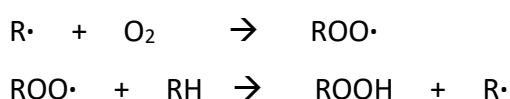
b) Oksidacija ulja

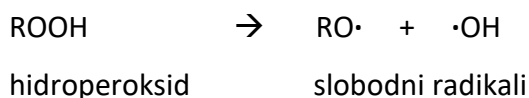
Oksidacija je najčešći uzročnik kvarenja ulja i masti, a do nje dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Autooksidacijsko kvarenje se pojavljuje kod svih vrsta lipida budući da sva ulja i masti sadrže nezasićene masne kiseline. Koliko će brzo doći do oksidacije ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja te prisustva sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju. Najznačajniji čimbenici koji ubrzavaju proces oksidacije ulja (prooksidansi) su: povišena temperatura, svjetlost te tragovi metala (Dimić, 2005.).

Tijekom procesa oksidacije ulja dolazi do stvaranja raznih produkata kao što su:

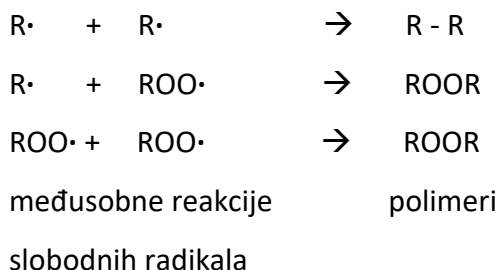
- primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi, peroksidi) i
- sekundarni produkti oksidacije (nastaju razgradnjom hidroperoksida-aldehidi i ketoni).

Faze autooksidacije ulja:

a) Početak reakcije**b) Tijek reakcije**



c) Završetak reakcije



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

Metodom određivanja peroksidnog broja (Pbr) dobiva se količina primarnih produkata oksidacije ispitivanog ulja (Dimić, 2005.). Produkti oksidacije narušavaju senzorska svojstva ulja proizvodeći neugodan miris i okus po užglosti te se samim time umanjuje kvaliteta ulja (Broadbent i Pike, 2003.).

2.1.3. Sikavica (*Silybum marianum*)

Sikavica je poznata ljekovita biljka koja se tisućama godina koristi u ljekovite svrhe za liječenje različitih bolesti. Član je porodice *Asteraceae* (glavočike) gdje uz botanički naziv *Silybum marianum* Gaertn. postoji još nekoliko sinonima poput: obični oslobod, osljebad, badelj, divlja artičoka, šarena badeljka, Marijanski čičak, Marijanski bodljikaš itd. Raste kao jednogodišnja ili dvogodišnja biljka. Cvate u srpnju i kolovozu, a cvat je karakterističnog crvenkasto-ljubičastog obojenja (Karkanis i sur., 2011.).

Prva područja iz kojih potječe sikavica su južna Europa (Mediteran) i sjeverna Afrika. Danas raste i u Sjevernoj i Južnoj Americi, kao i u južnoj Australiji, dok na našem području se može pronaći uzduž Jadrana, osobito na Biokovu. Takva područja pogoduju klimom koju sikavica zahtjeva kao što je topla atmosfera i suho kamenito tlo. Najviše se uzgaja za farmaceutsku industriju u zemljama srednje Europe (Njemačka, Austrija, Mađarska, Poljska), Argentini, Čileu, Kini i dr. (Kuštrak, 2005.; Kroll i sur., 2007.).



Slika 1. Cvat sikavice (Web 1.)

Sikavica je zeljasta biljka čiji su listovi nazubljeni i tamno zelene boje, te imaju mliječno bijele vene. Tijekom prve vegetacije razvijaju se prizemni listovi iz kojih izrasta visoka cvjetna stabljika visine od 60 do 150 cm. Cvjetna glavica sikavice obavijena je dugim bodljama, dok su cvjetovi u glavicama cjevasti i najčešće ljubičasto-crvene boje (neke sorte imaju bijeli cvijet) (Grlić, 2005.; Kuštrak, 2005.).

Sjemenka sikavice

Cvjetna glavica sikavice proizvodi oko 190 sjemenki koje su glatke i crno-smeđe boje (**Slika 2**). Sjemenka je slabog mirisa, a okus je uljast i pomalo gorak. Sastoji se od vanjskog epiderma (egzokarpa) na čijem kraju se nalazi odeblja membrana. Ispod egzokarpa se nalazi mezokarp čije stanice sadrže tamne tanine koji su odgovorni za pjegav izgled ploda. Sljedeći sloj, endokarp, drvenast je, žute boje i sadrži velike kristale kalcijeva oksalata u obliku prizmi. Endosperm se sastoji od sloja stanica s aleuronskim zncima, kalcijevog oksalata i izduženih

stanica ispunjenih kapljicama lipida. Sjemenke sadrže 20-30 % ulja, oko 0,6 % fitosterola (sitosterol, stigmasterol, kampesterol)i oko 20-30 % bjelančevina (Kuštrak, 2005.).



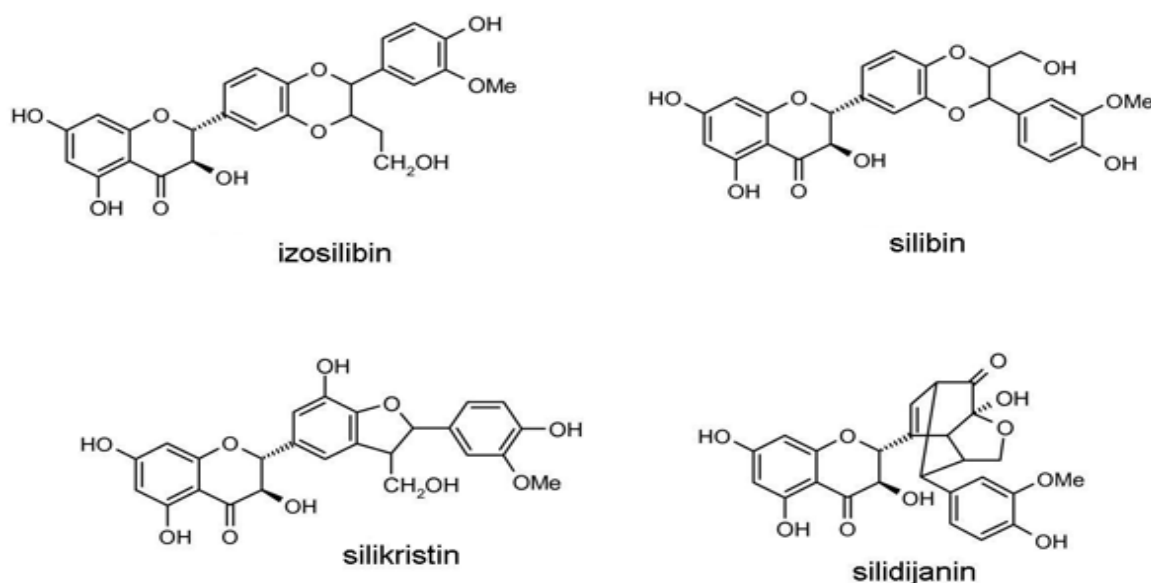
Slika 2 Sjemenke sikavice

Svi dijelovi biljke sikavice su jestivi. Klijavo sjeme, mlade mesnate stabljike, mladi listovi i izdanci koriste se kao salata koja je bogata antioksidansima (Grlić, 2005.; Bahl i sur., 2015.).

Upotreba sikavice

Sikavica se dugi niz godina, još od srednjeg vijeka, upotrebljava u svrhu liječenja bolesti vezanih uz jetru i žučni mjehur (ciroza, hepatitis, žutica). Prema brojnim farmakološkim istraživanjima dokazano je antihepatotoksično djelovanje silimarina. Kompleks silimarina stabilizira membrane stanica i smanjuje mogućnost prodiranja hepatotoksičnih tvari u stanice jetre. Također regenerira strukturu i funkciju jetrenih stanica nastalih toksičnim oštećenjem jetre uzrokovanih alkoholom, kemijskim i okolišnim trovanjem toksinima (lijekovi, ubodi insekata, zmijski ugrizi te trovanje gljivama) (Kuštrak, 2005.).

Plodovi sikavice sadržavaju flavonoidni kompleks, silimarin, koji predstavlja ljekoviti dio sikavice (Bahl i sur., 2015.). Silimarin je smjesa koja se sastoji od četiri izomera: silibina, izosilibina, silikristina, silidijanina, čije su strukture prikazane na **Slici 3**.



Slika 3 Strukture izomera silimarina (Web 1.)

Udio silibina iznosi od 50 do 70 % i predstavlja ujedno najaktivniji i najučinkovitiji dio silimarina. 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.).

Najveću koncentraciju silimarina imaju sjemenke, ali se nalazi i u svim dijelovima biljke. Sadržaj silimarina u sjemenkama sikavice kreće se od 1-3 %, ali u nekim slučajevima može premašiti i 8%. Takve razlike mogu biti uzrokovane različitim genetskim materijalom ili zbog

klimatskih prilika u kojima su biljke uzgojene. Toksičnost silimarina je vrlo niska, nije topljiv u vodi i obično se primjenjuje u kapsulama u obliku ekstrakta (Karkanis i sur., 2011.).

Silimarin se vrlo lako apsorbira u ljudskom tijelu i nakon 2 - 4 sata u krvi dostiže svoju maksimalnu koncentraciju. 80 % silimarina se izluči iz žuči, a ostatak u urinu (Bahmani i sur., 2015.).

Nekada se sikaonica isključivo prikupljala kako bi se iz njezinog sjemena ekstrahirao silimarin, a danas se uzgaja. Razlog tomu je što je sikaonica bogata lipidima (20-30 %) i udio ulja u sjemenkama je od 17 do 31 % pa se osim za ekstrakciju silimarina uzgaja i za proizvodnju hladno prešanih jestivih ulja, za proizvodnju funkcionalne hrane i u kozmetici (Bahl i sur., 2015.; Pospišil i sur., 2017.).

Hladno prešana ulja netradicionalnih sjemenki, gdje spadaju i sjemenke sikaonice, rastu na važnosti zbog sve većeg interesa potrošača za ulja koja su bogata sastojcima korisnim za prevenciju bolesti i promicanje zdravlja (Gorinstein i sur. 2003.; Garjani i sur. 2009.).

Sikaonica se smatra sigurnom biljkom za korištenje jer opasnosti za zdravlje potrošača ili nuspojave nisu poznate (Jacobs i sur., 2002.; Shaker i sur., 2010.).

Sastav i fizikalno-kemijske karakteristike sjemenki i hladno prešanog ulja sikaonice

Zbog visokog udjela ulja u sjemenkama sikaonice (**Tablica 1**), uz dobivanje silimarina, koristi se i za dobivanje hladno prešanog ulja bogatog linolnom kiselinom i sterolima.

Tablica 1 Osnovni kemijski sastav sjemenki sikaonice

Sastojak	Udio u sjemenkama sikaonice (%)	
	(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 ± standardna devijacija (n = 3)

Hladno prešano ulje sikaice 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. U **Tablicama 2 i 3** prikazan je sastav masnih kiselina u ulju sikaice.

Tablica 2 Sastav masnih kiselina u ulju sikaice

Masne kiseline	Udio (%)					
	(Medebb 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	8-12	8,16	7,3-8,4	7,22	9,4
Stearinska kiselina (C18:0)	2,90-4,75	4-7	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

Odgovarajuću ulogu u oksidacijskoj stabilnosti finalnog ulja ima udio nezasićenih masnih kiselina (što je veći udio nezasićenih masnih kiselina to je niža oksidacijska stabilnost). Na oksidacijsku stabilnost još utječe i udio polifenola i antioksidanasa (Luttrud 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.).

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 (zasićenih masnih kiselina), MUFA (mononezasićenih masnih kiselina) i PUFA (polinezasićenih masnih kiselina) u ulju sikavice

Masne kiseline	Količina u ulju sikavice (%)		
	(Meddeb i sur.,2017.)	(Dabbour i sur.,2014.)	(Fathi-Achachlouel 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

Po sastavu masnih kiselina, ulje sikavice slično je 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 je kod ulja uljane repice obrnuto. Sastav masnih kiselina u ulju 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.).

Steroli biljnog podrijetla, tzv. fitosteroli, sastavni su dijelovi svih biljaka u malim količinama te čine glavni dio neosapunjivog dijela biljke. Funkcija u ljudskom organizmu je da snižavaju razinu kolesterola u krvi, dok u uljima utječu na oksidacijsku i termičku stabilnost čime produžuju trajnost ulja. Sastav fitosterola prikazan je u **Tablici 4**.

Tablica 4 Sastav fitosterola u hladno prešanom ulju sjemenke sikaice

STEROLI	Količina u ulju sikaice (%)	
	(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	

U **Tablici 5** prikazan je sastav tokoferola. Tokoferoli su biološki antioksidansi koji štite ulje od oksidacijskog kvarenja.

α – tokoferol (vitamin E) je antioksidans koji uklanja slobodne radikale u biljnim uljima i namirnicama, ali i u ljudskom organizmu te sprječava oksidaciju lipida 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-Achachlouel 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.).

Fenolni spojevi su dio neosapunjivog dijela i zbog svojih osobina imaju važnu ulogu u okusu ulja, roku trajanja i otpornosti na oksidaciju ulja (Meddeb i sur., 2017.). Njihov ukupni sadržaj u ulju sikavice prikazan je u **Tablici 6**.

Polifenoli u ulju sikavice imaju antioksidacijska, protuupalna, hipolipemična i antikarcinogena svojstva, a jedan od polifenola je silimarin koji ima ulogu u zaštiti 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

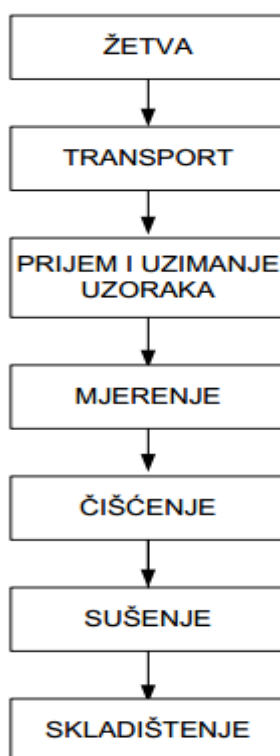
Ukupni fenolni spojevi	Sadržaj u ulju sikavice (mg GAE / g ulja)	
	(Meddeb i sur., 2017.)	(Dabbour i sur., 2014.)
	3,59 – 8,12	1,16

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

S ciljem postizanja odgovarajuće kvalitete jestivih hladno prešanih i djevičanskih ulja, jedan od osnovnih preduvjeta je osiguravanje adekvatne kvalitete sirovine za preradu, što se postiže:

- kvalitetno obavljenom žetvom, odnosno prikupljanjem plodova;
- kvalitetnim čišćenjem i sušenjem;
- skladištenjem sirovine pri najpovoljnijim uvjetima sve do trenutka prerade (Dimić, 2005.).

Cilj skladištenja sjemenki uljarica je da se u kraćem ili dužem vremenskom periodu sačuvaju najvrjedniji sastojci u nepromijenjenom prirodnom stanju: ulje i proteini, kao i nutritivno značajne komponente ulja. Poželjno je poboljšati i određene karakteristike sirovine u svrhu povoljnije prerade, ukoliko je to moguće. Za uspješno i sigurno skladištenje najveću pažnju treba posvetiti žetvi, transportu i pripremi za skladištenje. Shematski prikaz pripreme sjemenki za skladištenje prikazan je na **Slici 5**.



Slika 4 Shema pripreme sirovine za skladištenje

Žetva sirovine

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

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

Od iznimne je važnosti da se biološki i biokemijski procesi u sjemenkama nakon žetve drže pod kontrolom da bi se spriječilo narušavanje kvalitete ulja. Biološki uzroci su vezani za oštećenja od insekata, ptica i životinja (glodavci), te djelovanja mikroorganizama (gljivice i kvasci). Dodatna biološka oštećenja uzrokovana su klijanjem sjemenki. Biokemijski uzroci (oksidacija i hidroliza) mogu se usporiti, ali ne i u potpunosti ukloniti. Za njih su vezani uvjeti skladištenja (vlaga i temperatura), a propusti pri skladištenju mogu imati teške posljedice. Biokemijski procesi se posebno aktiviraju kod sjemenki koje su oštećene, izlomljene, izgnječene ili oljuštene, te time umanjuju kvalitetu ulja. Iz tog razloga je važno da se žetva obavi sa što manje oštećenja sjemenki (Bockisch, 1998.).

Transport zrna

Veći dio uljarica može se transportirati i skladištiti, ali postoje i neke vrste sirovina koje imaju osjetljivi mesnati dio ploda ili specifične karakteristike te zahtijevaju brzu preradu na mjestu uzgoja (Dimić, 2005.).

Transport sjemenki do mjesta prerade obavlja se pomoću kamiona, željeznicom ili brodovima uz osiguravanje zaštite sirovine od vlage, zagađenja kemikalijama ili nekim drugim primjesama (Dimić, 2005.).

Također je važan daljnji transport do i u skladišnim prostorima, kao i od skladišta do mjesta prerade pri čemu se mora paziti da se sirovina ne ošteti ili barem da se oštećenja svedu na minimum. U industriji ulja koriste se različiti tipovi uređaja za horizontalni i vertikalni transport: transporter sa beskonačnom trakom, pužni transporter, elevatori, lančasti transporter, protočne cijevi te pneumatski transport (Patterson, 1989.).

Prijem sirovine i uzimanje uzorka

Kod prijema sirovine neophodna je detaljna kontrola koja obuhvaća provjeru zdravstvene ispravnosti te provjeru tehnološke i kemijske kvalitete, a cilj ovih provjera je da se utvrdi da li sirovina može ići na preradu ili ne. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja ovo je posebno važno, jer kvaliteta sirovine neposredno uvjetuje kvalitetu ulja. Razlog tomu je odsustvo procesa rafinacije ulja te nema načina kojim bi se kvaliteta izdvojenog ulja mogla naknadno popraviti (Dimić, 2005.).

Nakon prijema, sirovini se najprije provjerava zdravstvena ispravnost. Ukoliko se kontrolom sirovine dokaže da sirovina nije zdravstveno ispravna, pristupa se kontroli kemijsko-tehnološke kvalitete. U cilju provođenja ovih kontrola uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne šarže, odnosno ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005.).

Čišćenje sjemenki

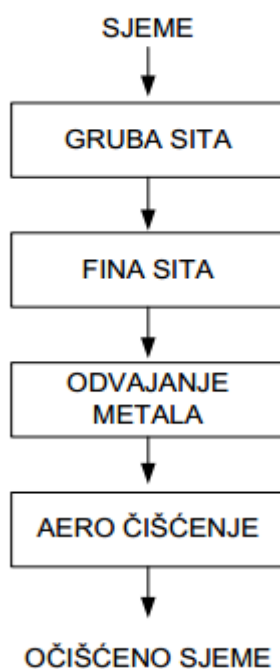
Svrha čišćenja je odstranjivanje nečistoća koje mogu štetno djelovati na uskladištenu sirovinu, oštetiti uređaje pri preradi te pogoršati kvalitetu ulja. Tijekom žetve i transporta dolazi do formiranja određenog sadržaja raznih primjesa te su tako nečistoće prisutne kod svih uljarica. Nečistoće predstavljaju sve strane materijale koji mogu biti organskog podrijetla (čine oko 90% ukupne mase) i anorganskog podrijetla (čine oko 10% ukupne mase).

Organske nečistoće potiču od same biljke (stabljika, list, sjeme druge biljke i sl.) i imaju 2 do 3 puta veću vlagu od same sirovine. Anorganske nečistoće potiču od mjesta na kojem je biljka posađena (kamenčići, zemlja, prašina i sl.) i imaju nižu vlagu od sjemenki, veće su gustoće, čvršće te ukoliko se ne uklone mogu izazvati oštećenja na uređajima tijekom prerade (Čorbo, 2008.).

Čišćenje sjemenki je tehnološka operacija koja se zasniva na principima razdvajanja, a najčešće se obavlja:

- prosijavanjem (odvajanje na bazi različitih dimenzija sjemenki i nečistoća),
- odvajanje na bazi magnetizma i
- aspiracijom (odvajanje na bazi različitih aerodinamičnih svojstava sjemenki i nečistoća) (Dimić, 2005.).

Tehnološke operacije koje se zasnivaju na navedenim principima su: prosijavanje, provjetravanje, propuštanje preko magneta i aspiracija. Za svaku od tih operacija postoje odgovarajući uređaji. Na **Slici 5** su prikazani stupnjevi čišćenja sjemenki uljarica.



Slika 5 Shematski prikaz čišćenja sjemenki uljarica (Bockisch, 1998.)

Princip prosijavanja se provodi tako što se sjemenka najprije propušta kroz sito s otvorima veće dimenzije od dimenzije sjemenki i tu se uklone primjese koje su krupnije od sirovine. Zatim se nastavlja propuštati kroz drugo sito koje ima otvore manje od dimenzija sjemenki i tu propadaju sitne primjese, dok sjemenke ostaju na situ. Princip aspiracije, tj. primjene struje zraka, se zasniva na razlici gustoće sjemenki i nečistoća, njihovih različitih aerodinamičnih svojstava i specifičnom otporu koji pojedine čestice imaju u odnosu na struju zraka (Dimić, 2005.).

Sušenje sjemenki

Proces sušenja je vrlo važna tehnološka operacija kojom se udio vlage u sjemenkama smanjuje do one vrijednosti koja će zaustaviti enzimsku i biološku aktivnost. Provodi se u svrhu povoljnijeg i sigurnijeg skladištenja te radi očuvanja kvalitete sjemenki, tj. da ne dođe do povećanja kiselosti ulja, da se spriječi intenzivno razmnožavanje mikroorganizama i djelovanja enzima (Dimić, 2005.).

Voda u sjemenkama uljarica se nalazi kao:

- slobodna voda → nalazi se na površini sjemenke i lako se odstranjuje;
- vezana voda → teže se odstranjuje i njezin sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka;
- kristalna voda → odstranjivanje je moguće jedino povišenom temperaturom (Rac, 1964.).

Povećan sadržaj vlage u sjemenkama smanjuje vrijeme trajanja skladištenja. Optimalan udio vlage povezan je s dužinom planiranog skladištenja sjemenki bez promjene njezine kvalitete. Za svaku uljaricu postoji neki maksimalan sadržaj vlage iznad kojeg nema mogućnosti za pravilno skladištenje. Sadržaj vlage je ujedno i važno ekonomsko pitanje, jer se troškovi povećavaju proporcionalno povećavanju sadržaja vlage. Međutim, ni dužina skladištenja ni troškovi sušenja ne mogu imati imperativ u odnosu nad kvalitetom sjemenki kada je u pitanju proizvodnja hladno prešanih ulja. Treba istaknuti da je pri proizvodnji hladno prešanih ulja neophodno sušenje sjemenki nakon žetve, bez obzira na način i uvjete 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 sjemenaka se može obaviti prirodnim putem – provjetravanjem, ali taj postupak traje duže od sušenja pri povišenim temperaturama, pa se rjeđe koristi. Proces sušenja započinje uklanjanjem slobodne vode. Nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke odakle se uklanja sušenjem. Uspostavljanjem ravnoteže između zraka u prostoru i sjemenke završava proces sušenja, a ta ravnoteža ovisi o temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

Prema načinu dovođenja i odvođenja topline, sušenje se može provoditi:

- kondukcijom (dodirom) – materijal je u neposrednom dodiru s grijanom površinom;
- konvekcijom – materijal se zagrijava toplim zrakom ili sagorijevanim plinovima (najčešći način sušenja u industriji ulja);
- radijacijom (zračenjem) – primjena infracrvenih zraka (Dimić, 2005.).

S obzirom na materijal koji se suši, sušenje može biti: kontinuirano i diskontinuirano (šaržno).

S obzirom na kretanje sredstva kojim se suši, sušenje može biti: istostrujno, protustrujno i unakrsno sušenje (Čorbo, 2008.).

Skladištenje sirovine

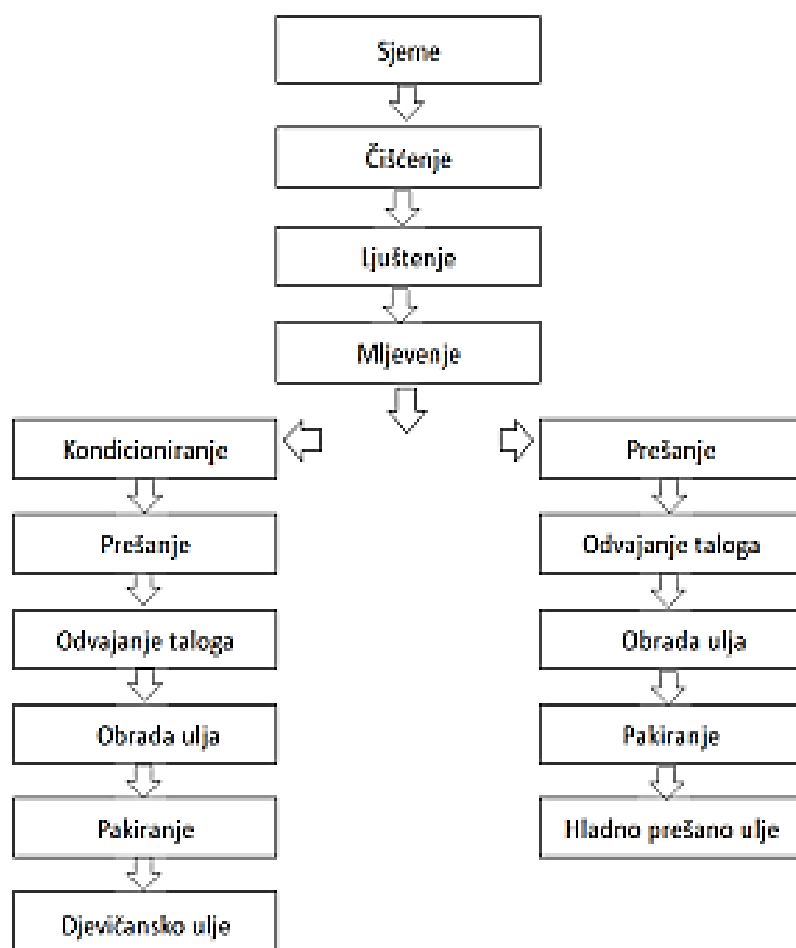
Glavni cilj skladištenja je sačuvati komercijalnu vrijednost i kvalitetu sirovine. Bez obzira na to što se u skladišni prostor sprema prethodno očišćene i osušene sjemenke uljarica s optimalnom vlagom za skladištenje, vrijeme čuvanja je ograničeno, jer se procesi koji mijenjaju kvalitetu sjemenki i dalje odvijaju. U ovisnosti o vremenu čuvanja, skladištenje može biti privremeno (kraće) i stalno (duže). Privremena skladišta mogu biti razne prostorije i nadstrešnice, te su uglavnom bez čistilica i sušara, a sirovina se čuva u vrećama ili rasutom stanju. Suprotno tomu su stalna skladišta koja predstavljaju građevinski objekt specijaliziran za čuvanje uljarica na duže vrijeme, a mogu biti podnog ili staničnog tipa te silosi (Dimić, 2005.).

Moderna podna skladišta mogu biti izgrađena na više katova te se sastoje od transportnih uređaja, čistilice i sušara. Rjeđe se koriste zbog velike površine u odnosu na uskladištenu sirovinu. Skladišta staničnog tipa predstavlja prostor u kojem je visina objekta mnogo veća od širine, a mogu biti različitih oblika: četvrtastog, šesterokutnog, okruglog i sl. Silosi su objekti koji imaju veći broj stanica te se transport zrna obavlja pomoću vertikalnih i horizontalnih transportera. Mogu biti izgrađeni od različitih materijala pod uvjetom da štite sirovinu od vanjskih utjecaja. Najčešći materijal koji se koristi je armirani beton. Punjenje silosa odvija se odozgo slobodnim padom, dok se pražnjenje silosa odvija gravitacijskim djelovanjem pomoću konusnog ili ravnog dna (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANOG BILNOG ULJA

Hladno prešana biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju prešanjem odgovarajućih sirovina, bez zagrijavanja, kako se ne bi narušila potpuna kvaliteta i nutritivna vrijednost. Prije prešanja, sirovina prolazi procese čišćenja, sušenja, ljuštenja i usitnjavanja. Hladno prešana biljna ulja pročišćavaju se isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih ulja iz sjemenki uljarica prikazan je na **Slici 6**. Iako se na temelju sheme proces proizvodnje čini relativno jednostavan, postoji velik broj raznih čimbenika koji su od presudne važnosti da bi se proizvelo ulje odgovarajuće kvalitete (Dimić, 2005.).



Slika 6 Blok shema proizvodnje ulja hladnim i toplim prešanjem (Dimić, 2005.).

Tehnološki proces proizvodnje hladno prešanih ulja sastoji se od dvije osnovne faze:

- pripreme sirovine za izdvajanje ulja i
- izdvajanje ulja mehaničkim putem.

Izdvajanje ulja treba prilagoditi karakteristikama polaznih sirovina. Sirovina treba biti pripremljena na način da se iz nje ulje može lako izdvojiti i da se postigne što bolja kvaliteta ulja, s obzirom na izostanak rafinacije u procesu proizvodnje. Takva priprema obuhvaća čišćenje, ljuštenje i mljevenje, međutim, ovisno o vrsti sirovine postupak pripreme može obuhvaćati samo čišćenje (Dimić, 2005.).

2.3.1. Čišćenje sjemenki

Čišćenje sjemenki za proizvodnju hladno prešanih ulja obavlja se u pravilu na isti način i na istim uređajima koji se koriste i za skladištenje, ali se čišćenje mora provesti još pažljivije, opreznije i efikasnije kako bi se iz mase sirovine potpuno uklonile sve nečistoće. Odstranjivanjem svih nečistoća dobivaju se bolja senzorska svojstva i veća kemijska kvaliteta ulja (Dimić, 2005.).

2.3.2. Ljuštenje sjemenki

Ljuska sjemenki sadrži vrlo male količine lipida te se uglavnom sastoji od celuloznih i hemiceluloznih tvari. Razlozi ljuštenja sjemenki koje kasnije idu na prešanje su:

- poboljšanje kvalitete ulja;
- povećanje kapaciteta i iskorištenja preše;
- poboljšanje kvalitete pogače.

Postoje različite sirovine za dobivanje ulja, pa je tako i sadržaj ljuske različit za svaku pojedinu vrstu. S obzirom na karakteristike ljuske, postoje različiti uređaji za ljuštenje, te tako svaka vrsta uljarice zahtjeva određenu konstrukciju ljuštilice u odnosu na oblik, veličinu i

karakteristike sjemenke i ljuske. Ukoliko se prije samog ljuštenja provede postupak sortiranja, može se znatno povećati efikasnost procesa uklanjanja ljuske (Dimić, 2005.).

Ljuska se odstranjuje procesom ljuštenja, najčešće mehaničkim putem, pomoću uređaja koji se nazivaju ljuštilice. Kod mehaničkog ljuštenja postoje dvije osnovne operacije:

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

Prilikom ljuštenja sjemenki primjenjuju se različiti uređaji: mlin čekićar, valjci, rotirajuće ploče i dr. (Deublein, 1988.).

Rotirajuće ploče s različitim nazubljenjima postavljene su vertikalno jedna prema drugoj, dok se razmak između njih može regulirati. Ploče se okreću u istom pravcu, ali s različitim brzinama okretaja te jedna ploča može i mirovati. Postoji mogućnost upotrebe para valjaka koji u pravilu rade kao i rotirajuće ploče, jer između njih prolaze sjemenke. Postoje još i ljuštilice koje rade na principu pneumatskog udarca (Karlović i sur., 1992.).

2.3.3. Mljevenje sjemenki

Da bi se ulje što lakše otpustilo iz sjemenke, sirovinu je potrebno prethodno pripremiti. Za uljarice je karakteristična eleoplazma, koja ima strukturu gela, unutar koje se nalaze bjelančevine i masti povezane unutarnjim silama. Potrebno je narušiti prirodnu ravnotežu eleoplazme kako bi se uspjelo izdvojiti ulje, a to narušavanje se može postići:

- mehaničkim putem (mljevenjem i djelovanjem topline);
- kemijskim putem (vlaženjem) (Rac, 1964.).

Mljevenje predstavlja važnu tehnološku operaciju kod izdvajanja ulja tijekom prešanja, iako nije neophodna za sve vrste uljarica. Mljeti se mogu sjemenke sa ljuskom, samo jezgra ili kombinirano. Osnovni cilj mljevenja je razaranje stanice radi lakšeg izdvajanja ulja. Uz to se mljevenjem može postići optimalna i ravnomjerna veličina čestica što doprinosi većoj efikasnosti prešanja. Za mljevenje sjemenki i plodova uljarica najčešće se koriste mlinovi na

valjke. Najčešći način mljevenja je grubo mljevenje koje se provodi na valjcima s različitim nazubljenjem ili na pločastim mlinovima (Dimić, 2005.).

Sirovinu s velikim stanicama, tankim staničnim stjenkama i strukture male čvrstoće potrebno je grubo mljeti, dok se sirovina s malim stanicama, debljim staničnim stjenkama i čvrstom staničnom strukturom fino melje (Rac, 1964.).

2.3.4. Prešanje sjemenki

U prošlosti su se koristile preše kod kojih su zaostajale velike količine ulja u pogači (>12 %), dok je kod ekstrakcije s otapalima udio zaostalog ulja u sačmi bio mnogo manji, ispod 2 %. U novije vrijeme upotrebom modernih kontinuiranih pužnih preša zaostaje tek 5-7 % ulja u pogači te samim time prešanje predstavlja ekonomičniji postupak. Hladnim prešanjem ulje ne gubi na svojoj vrijednosti jer se zadržavaju aktivni spojevi (esencijalne masne kiseline, fenolne i flavonoidne tvari, tokoferoli, fitosteroli i dr.) te je ulje znatno manje onečišćeno nepoželjnim sastojcima i upravo je zbog toga prešanje u većini slučajeva bolje od postupka ekstrakcije s otapalima (Rac, 1964.; Teh i Birch, 2013.). Uljna pogača predstavlja nusproizvod hladnog prešanja, a u njoj zaostaje dio ulja s korisnim proteinima, mineralima, vlaknima i sl. (Quezada i Cherian, 2012.).

Prešanje je tehnološki proces izdvajanja sirovog ulja iz prethodno pripremljene sirovine, isključivo mehaničkim putem, primjenom visokog tlaka. Provodi se na pužnim i hidrauličnim prešama. U današnje vrijeme najčešće se koriste pužne preše jer je omogućen kontinuirani proces izdvajanja sirovog ulja, dok je upotrebom hidrauličnih preša omogućeno postizanje većih radnih tlakova pomoću malih sila. Kontinuirane pužne preše se koriste za proces predprešanja, pri čemu se iz materijala uklanja samo dio ulja. Završnim prešanjem se uklanja gotovo cjelokupna količina ulja i zaostaje pogača s vrlo niskim sadržajem ulja, oko 5 % (Dimić, 2005.).

Pužne preše

Kontinuirane pužne preše su pužni transporteri s promjenjivom zapreminom za materijal čime se može mijenjati radni tlak duž cijele preše te kompenzirati gubitak tlaka uslijed izdvajanja isprešanog ulja. Osnovni elementi pužne preše su:

- vodoravni puž;
- koš (nalazi se oko puža);
- uređaj za punjenje i doziranje materijala;
- uređaj za regulaciju debljine pogače;
- zupčani prijenosnik;
- kućište preše.

Način rada pužne preše temelji se na tome da puž potiskuje materijal iz većeg u manji zatvoreni prostor, prilikom čega se stvara visoki tlak koji izaziva slabljenje materijala i dolazi do cijedenja ulja. U slučaju kvara ili istrošenosti puža, lako se može skinuti i zamijeniti jer se nalazi na radnoj osovini. Regulacija debljine pogače u preši postiže se odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, a preko različite debljine pogače regulira se radni tlak u preši (Rac, 1964.).

Stupanj djelovanja kontinuiranih pužnih preša koje rade kao predpreše iznosi oko 50-60 % u odnosu na sadržaj ulja, dok stupanj djelovanja završnih preša može biti čak 80-90 % (Dimić i Turkulov, 2000.).

Procesom prešanja dolazi do porasta temperature zbog velikog trenja u materijalu i preši. Visoko trenje može povisiti temperaturu materijala do 170 °C. Ovoliko povećanje temperature ne bi se smjelo dogoditi jer kod proizvodnje hladno prešanih ulja temperatura sirovog ulja ne bi smjela biti viša od 50 °C. Kako bi se to postiglo, potrebne su preše posebne konstrukcije ili se prešanje provodi pri nižem tlaku, a to rezultira manjim prinosom ulja, odnosno više ulja zaostaje u pogači (Bockish, 1998.).



Slika 7 Laboratorijska kontinuirana pužna preša proizvođača ElektroMotor-Šimon d.o.o.

Kontinuirana pužna preša prikazana na **Slici 7** korištena je za izradu eksperimentalnog rada za prešanje sjemenki sikavice.

Hidraulične preše

Hidraulične preše su uređaji nastali u 19. stoljeću koji predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji biljnih ulja. Većinom se koriste u pogonima manjih kapaciteta te mogu biti otvorenog i zatvorenog tipa. Koriste se u proizvodnji maslinovog i bučinog ulja te eventualno sezamovog ulja (Rac, 1964.).

2.3.5. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nečistoće koje su najčešće prisutne u prešanom sirovom ulju obuhvaćaju: mehaničke (netopljive) nečistoće, vodu i sluzave tvari. Sve te nečistoće mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja. U netopljive nečistoće ubrajamo masnu prašinu i sitnije ili krupnije dijelove sjemenki ili plodova (jezgra, ljuska) koje procesom prešanja završe u sirovom ulju.

Količina takvih nečistoća u ulju ovisi od više faktora: konstrukciji preše, finoći usitnjavanja (mljevenja) materijala, tlaku u preši, vrsti sirovine itd.

Metode koje se primjenjuju za odvajanje netopljivih nečistoća iz sirovog ulja:

- taloženje (sedimentacija);
- filtracija (primjena filter preše) i
- centrifugalni separator.

Taloženje, tj. sedimentacija predstavlja najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća. Nečistoće kao sitni dijelovi imaju veću specifičnu masu od ulja te se izdvajanje vrši prirodnim putem, odnosno taloženjem na dno posude ili rezervoara. S obzirom na malu razliku u specifičnoj masi ulja i nečistoća te visokog viskoziteta ulja, brzina sedimentacije je vrlo spora. U praksi taloženje traje nekoliko dana, pa čak i nekoliko tjedana (Dimić, 2005.).

Procesom filtracije sirovo prešano ulje se propušta kroz filter na kojem zaostaju mehaničke nečistoće i predstavlja puno efikasniji proces odvajanja nečistoća. Filtracijsko sredstvo može biti tkanina od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. Uređaji koji se koriste za odvajanje grubljeg taloga iz sirovog ulja su vibracijska sita i filtracijske centrifuge, dok se za odvajanje taloga iz hladno prešanih ulja, tj. za finu filtraciju, najčešće primjenjuju filter preše, te kontinuirani filtri i centrifugalni separatori. Ukoliko je potrebno, filtracija se može provoditi nekoliko puta. Kapacitet filtracije proporcionalan je brzini filtracije i veličini filtracijske površine, dok brzina filtracije ovisi o veličini pora filtra, viskoziteta ulja i osobina taloga koji zaostaje na filtru. Brzina filtracije se može povećati dodatkom pomoćnog filtracijskog sredstva (Rac, 1964.; Dimić, 2005.).

Prema Pravilniku 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%.

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA

Kada je u pitanju održivost, jestivo biljno ulje jedan je od osjetljivijih prehrambenih proizvoda. Prilikom skladištenja može doći do promjene kvalitete ulja zbog utjecaja temperature, svjetlosti, kisika i drugih čimbenika. Zbog toga je izbor ambalažnog materijala iznimno važan jer ambalaža treba zaštititi upakirano ulje od štetnih utjecaja do trenutka upotrebe. Prilikom izbora ambalažnog materijala za pakiranje prehrambenih proizvoda važno je ispuniti sljedeće uvjete:

- onemogućiti interakciju s proizvodom;
- potpuna zaštita proizvoda;
- otpornost na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine;
- termokemijska otpornost kod prerade i punjenja;
- dobra fizikalno-mehanička svojstva;
- mogućnost jednostavnog otvaranja i
- pružanje potrebnih informacija (Curaković i sur., 1996.).

Pakiranje predstavlja tehnološki proces postavljanja proizvoda u ambalažu i obuhvaća operacije pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenti, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Ambalažni materijali koji se koriste za pakiranje jestivih ulja su staklo, polimerni i kombinirani materijali te inoks spremnici. Osim zaštitne funkcije, bilo bi poželjno da ambalaža ima privlačan izgled, oblik, dizajn kako bi ga potrošači najprije uočili. Bez obzira na vrstu i tip ambalaže, moraju se ispuniti osnovni zahtjevi za kvalitetu: 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 prešanja sjemenki sikavice i vrste pužnice na učinkovitost proizvodnje hladno prešanog ulja i njegovu kvalitetu. Od procesnih parametara prešanja ispitan je utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače (12 mm i 16 mm), temperatura grijača glave preše (95 °C, 105 °C i 115 °C), frekvencije elektromotora (27 Hz, 35 Hz i 45 Hz) te tip pužnice (dubine navoja 5 mm i 10 mm). Primjenom standardnih metoda određeni su i osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio netopljivih nečistoća te udio vlage i isparljivih tvari (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19). Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja, odnosno njegovo iskorištenje, provedeno je određivanje udjela ulja u sjemenkama sikavice i dobivenoj pogači metodom po Soxhlet-u.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, osušena i neoljuštena sjemenka sikavice nabavljena iz OPG-a Zvonko Vučemilović. Proces prešanja ulja proveden je na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši prikazanoj na **Slici 7** i **Slici 8** (kapaciteta prerade 20 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW). Nakon prešanja dobiveno je sirovo ulje, uljni talog i pogača. Sirovo ulje podvrgnuto je prirodnom taloženju u trajanju od 14 dana, na sobnoj temperaturi i u tamnom prostoru, nakon čega je provedena vakuum filtracija kako bi se uklonile preostale netopljive (krute) čestice iz ulja.

Finalno filtrirano hladno prešano ulje čuvano je u hladnjaku na + 4 °C do vremena analize osnovnih parametara kvalitete ulja.



Slika 8 Laboratorijska kontinuirana pužna preša tijekom prešanja



Slika 9 Izlaz i prikupljanje sirovog ulja



Slika 10 i 11 Pogače dobivene prešanjem sjemenki sikavice

Na **Slici 8** prikazana je laboratorijska kontinuirana pužnu prešu u radu, kapaciteta 20-25 kg/h. Princip rada preše zasniva se na tome da 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 9**). Uz sirovo ulje, na kraju preše, izlazi i nusproizvod pogača, čija debljina može biti različita ovisno o korištenom nastavku koji regulira veličinu otvora glave preše, vidljivo na **Slikama 10 i 11**. Masa polazne sirovine pri prešanju je bila 1 kg, a sjemenke su konstantno dodavane kako bi se spriječio prazan hod preše i moguće začepljenje glave preše. Tijekom istraživanja postupka prešanja mijenjana je veličina nastavka otvora glave preše za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora te tip pužnice.



Slika 12 Sirovo ulje sjemenki sikavice

Na **Slici 12** prikazane su staklenke sa sirovim uljem sjemenki sikavice. Sirovo ulje je bilo podvrgnuto procesu sedimentacije u trajanju od 14 dana kako bi se na dnu istaložile netopljive (krute) nečistoće. Dalje se ulje podvrgava procesu vakuum filtracije pomoću Büchnerovog lijevka koji je postavljen na bocu za odsisavanje, prikazano na **Slici 13**.



Slika 13 Vakuum filtracija sirovog ulja sjemenki sikavice

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama sikavice i pogači određuje se standardnom metodom ekstrakcije ulja po Soxhletu. Otapalo koje se koristilo u ovom postupku je petrol-eter. Aparatura za ekstrakciju, prikazana na **Slici 14**, sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i prethodno izvaganu tikvicu postavi se ekstraktor s tuljkom u kojem je dodano 5 g uzorka. Potom se dodaje otapalo, pričvršćuje za hladilo i provodi se kontinuirana ekstrakcija sve dok se cijeli uzorak ne iscrpi. Postupak ekstrakcije se provodi tako da se tikvica zagrijava na vodenoj kupelji pri čemu pare otapala odlaze u hladilo, hlade se i slijevaju u ekstraktor, te otapalo u dodiru s uzorkom ekstrahira ulje. Ekstrakcija traje nekoliko sati, a za provjeru završetka nam mogu poslužiti stakleni štapić i filter papir. Pomoću štapića uzme se par kapi otapala iz ekstraktora i prenese na filter papir, te ukoliko na papiru ne zaostaju masne mrlje ekstrakcija

je završena. Na kraju se zaostalo ulje u tikvici suši u sušioniku 1 sat na 105 °C i potom važe, a otapalo se predestilira.



Slika 14 Aparatura za ekstrakciju ulja po Soxhlet-u

Udio ulja računa se prema formuli:

$$\text{Udio ulja} = (a - b) \times 100 / c (\%)$$

a – masa tikvice sa uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa uzorka koji se ispituje (g).

3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja, uz triacilglicerole, sadrže i određenu količinu slobodnih masnih kiselina. Djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli triacilglicerola dolazi do hidrolitičke razgradnje te nastanka određenog udjela slobodnih masnih kiselina koje povećavaju kiselost ulja.

Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja te se može izraziti kao:

- kiselinski broj (izražava se kao broj mg KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 g masti ili ulja),
- kiselinski stupanj (izražava se kao mL 1M KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 g masti ili ulja),
- postotak oleinske kiseline [predstavlja maseni udio oleinske kiseline u masti ili ulju (g OLAC/100 g masti ili ulja)].

Sve navedene vrijednosti mogu se dobiti istim postupkom određivanja, pa se mogu preračunavati jedna u drugu. Slobodne masne kiseline određuju se primjenom standardne metode (HRN EN ISO 660:1996) koja se zasniva na titraciji ulja otopljenog u otapalu s pripremljenom otopinom natrij hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ uz indikator fenolftalein.

Udio slobodnih masnih kiselina izražava se kao postotak oleinske kiseline i izračunava se prema formuli:

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

V - utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL);

c – koncentracija otopine NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$;

M - molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$;

m - masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj predstavlja indikator svježine, odnosno užglosti neke masti ili ulja. Čuvanjem masti ili ulja pod utjecajem prooksidanasa (kisik iz zraka, toplina, svjetlost, tragovi metala i dr.) dolazi do vezanja kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina, te na taj način nastaju peroksidi, odnosno hidroperoksidi. Ovi spojevi predstavljaju primarne produkte oksidacijskog kvarenja ulja kod kojih se još ne primjećuju organoleptičke promjene. U daljnjoj fazi kvarenja

peroksidi, tj. hidroperoksidi se razgrađuju i nastaju aldehidi, ketoni, alkoholi, kiseline i dr., koji su nosioci neugodnog mirisa i okusa ulja (Broadbent i Pike, 2003.; Ergović Ravančić, 2017.).

Određivanje peroksidnog broja predstavlja najčešću metodu kojom se određuju primarni produkti oksidacije, odnosno jedan je od načina određivanja oksidacijskog stanja ulja.

Peroksidni broj ispitivanog ulja određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2007). Princip provođenja metode je da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promiješa, te se doda otopina kalij-jodida. Slijedi mućkanje jednu minutu nakon čega slijedi razrjeđivanje s prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, te se dodaje škrob kao indikator. Djelovanjem peroksida dolazi do oslobađanja joda iz otopine kalij-jodida koji se zatim određuje titracijom s natrij-tiosulfatom. Na isti način se provede i slijepa proba, ali bez ulja. Rezultat se izražava kao broj milimola aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O₂/kg).

Peroksidni broj se izračunava prema formuli:

$$\text{Pbr (mmol O}_2\text{/kg)} = (V_1 - V_0) \times 5/m$$

V₁ - volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃)= 0,01 mol/L utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL);

V₀ - volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃)= 0,01 mol/L utrošenog za titraciju slijepe probe (mL);

m - masa uzorka ulja (g).

Određivanje vlage u ulju

Prisutnost vlage u ulju se smatra nečistoćom te pri određenim uvjetima može doći do povećanja udjela slobodnih masnih kiselina, što dovodi do povećanja kiselosti i narušavanja

kvalitete ulja. Veće količine vlage mogu uzrokovati zamućenje ulja i time narušiti estetski izgled i učiniti ga neprihvatljivim.

Određivanje količine vlage i isparljivih tvari u ulju zasniva se na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri temperaturi od 103 ± 2 °C. Poslije sušenja slijedi hlađenje do sobne temperature u eksikatoru te vaganje uzorka. Postupak se ponavlja sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja ne bude manji od 0,002 g.

Udio vlage izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) \times 100$$

m_0 - masa staklene posudice (g);

m_1 - masa staklene posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m_2 - masa staklene posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

Određivanje netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralnog ili organskog podrijetla (dijelovi biljke uljarice). U uljima se mogu naći razni ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksidi masne kiseline i njihovi gliceridi. Za ove spojeve karakteristično je da se ne otapaju u organskim otapalima kao što se otapaju triacilgliceroli.

Netopljive nečistoće u ulju određivane su primjenom standardne metode ISO 663/1992 čiji princip se temelji na tretiranju uzorka ulja odgovarajućim organskim otapalom, u ovom slučaju petrol-eterom. Dobivena otopina se ostavi da stoji pri temperaturi 20 °C u trajanju od 20 – 30 minuta, nakon čega se filtrira pomoću vakuuma kroz stakleni filter lijevak s perforiranim dnom, uz istovremeno ispiranje taloga otapalom. Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća u ulju izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

m_0 - masa uzorka (g);

m_1 - masa osušenog filter-lijevka (g);

m_2 - masa filter-lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

4. REZULTATI

Udio ulja u sjemenkama sikavice iznosio je 23,95 %, a udio vlage 6,17 %.

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Tablica 7 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) i temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenke sikavice na iskorištenje ulja.

R.br.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
		95	Pužnica br. 2 (10 mm)							
1	16	95	45	2,19	195	49	145	789,13	9,10	5,81
2	16	95	35	3,30	200	49	160	836,05	8,39	5,63
3	16	95	27	4,43	218	49	180	786,80	8,11	5,88
		105	Pužnica br. 2							
5	16	105	45	3,49	220	55	185	793,13	9,20	5,61
4	16	105	35	4,15	218	55	185	790,50	8,34	5,67
6	16	105	27	4,39	220	54	185	783,81	6,71	5,90
		115	Pužnica br. 2							
8	16	115	45	2,50	216	56	180	787,45	8,36	5,72
7	16	115	35	3,09	222	56	185	790,27	7,71	5,60
9	16	115	27	3,41	235	57	195	781,61	7,98	5,65
		105	Pužnica br. 3 (5 mm)							
14	16	105	45	3,52	230	53	185	780,50	7,46	5,14
13	16	105	35	4,51	230	51	190	776,58	6,91	5,58
15	16	105	27	6,15	233	53	195	768,59	6,34	5,27

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

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

Pužnica br. 2 – dubina navoja pužnice je 10 mm

Pužnica br. 3 – dubina navoja pužnice je 5 mm

Tablica 8 Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke sikačice na iskorištenje ulja.

R.br.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
		115	Pužnica br. 2 (10 mm)							
8	16	115	45	2,50	216	56	180	787,45	8,36	5,72
7	16	115	35	3,09	222	56	185	790,27	7,71	5,60
9	16	115	27	3,41	235	57	195	781,61	7,98	5,65
		115	Pužnica br. 2							
11	12	115	45	2,57	231	62	185	779,01	7,45	5,55
10	12	115	35	3,17	225	60	200	762,95	7,90	5,67
12	12	115	27	4,33	230	58	190	764,15	7,02	5,66
		105	Pužnica br. 3 (5 mm)							
13	16	105	35	4,51	230	51	190	776,58	6,91	5,58
16	12	105	35	4,51	245	54	200	759,48	6,42	5,69

Tablica 9 Utjecaj tipa pužnice tijekom prešanja sjemenke sikavice na iskorištenje ulja.

R.br.	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
	N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
		105	Pužnica br. 2 (10 mm)							
5	16	105	45	3,49	220	55	185	793,13	9,20	5,61
4	16	105	35	4,15	218	55	185	790,50	8,34	5,67
6	16	105	27	4,39	220	54	185	783,81	6,71	5,90
		105	Pužnica br. 3 (5 mm)							
14	16	105	45	3,52	230	53	185	780,50	7,46	5,14
13	16	105	35	4,51	230	51	190	776,58	6,91	5,58
15	16	105	27	6,15	233	53	195	768,59	6,34	5,27

Tablica 10 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja sikavice

PARAMETRI KVALITETE	Ulje sikavice	Pravilnik (NN 11/19)
Slobodne masne kiseline (SMK), % oleinske kiseline	2,13	max. 2
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	2,96	max. 7
Udio vlage i isparljivih tvari, %	0,086	max. 0,4
Udio netopljivih nečistoća, %	0,76	max. 0,05

5. RASPRAVA

Prije procesa prešanja, određen je udio ulja u sjemenkama te je iznosio 23,95 %, a izražen je kao srednja vrijednost od dva ponavljanja. Određen je i udio vlage u sjemenkama izražena kao srednja vrijednost koja je iznosila 6,17 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenki sikavice na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja prikazani su u **Tablicama 7-9**. Od parametara ispitivan je utjecaj frekvencije elektromotora (27 Hz, 35 Hz i 45 Hz) koja regulira brzinu pužnice, temperatura zagrijavanja glave preše na izlazu pogače (95 °C, 105 °C, 115 °C), veličina nastavka glave preše za izlaz pogače (12 mm i 16 mm) te utjecaj vrste pužnice (pužnica br. 2 i pužnica br. 3) tijekom hladnog prešanja sjemenki sikavice.

U **Tablici 7** prikazani su rezultati utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) i temperature grijača glave preše na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja.

Prešanje sjemenki sikavice provedeno je na uzorku sirovine od 1 kg. Primjenom radnih uvjeta $T = 95\text{ °C}$, $N = 16\text{ mm}$, tip pužnice br. 2 (10 mm) i $F = 45\text{ Hz}$ dobilo se 195 mL sirovog ulja čija je temperatura neposredno nakon izlaza iz preše iznosila 49 °C. Nakon sedimentacije od 14 dana i vakuum filtracije dobilo se 145 mL hladno prešanog ulja sikavice (finalni proizvod). Daljnjim određivanjem utvrđen je udio zaostalog ulja u pogači (nusproizvod prešanja) koji iznosi 9,10 % te udio vode u pogači od 5,81 %.

Smanjenjem frekvencije elektromotora sa 45 Hz na 35 Hz dolazi do izlaza većeg volumena sirovog ulja (200 mL) čija temperatura ostaje nepromijenjena, a također je veći i volumen finalnog hladno prešanog ulja (160 mL). Smanjenjem frekvencije manji je udio zaostalog ulja u pogači koji iznosi 8,39 %, kao i udio vode (5,63 %) u usporedbi sa frekvencijom elektromotora od 45 Hz.

Daljnjim smanjenjem frekvencije elektromotora na 27 Hz, pri istim radnim uvjetima, proizveden je najveći volumen sirovog ulja (218 mL) čija temperatura također iznosi 49 °C te se nakon taloženja i filtracije povećao i volumen finalnog ulja (180 mL) u usporedbi s prethodne dvije frekvencije. Udio zaostalog ulja u pogači je smanjenjem frekvencije sve manji i iznosio je 8,11 %, a udio vode u pogači je iznosio 5,88 %.

Ova vrsta ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (27 Hz, 35 Hz i 45 Hz), uz konstantan nastavak za izlaz pogače od 16 mm i upotrebe pužnice br. 2, primijenjena je i kod parametara

veće temperature grijača glave preše $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Primjenom frekvencije elektromotora od 27 Hz i 45 Hz proizveden je isti volumen sirovog ulja koji je iznosio 220 mL, dok je primjenom frekvencije od 35 Hz dobiven nešto niži volumen (218 mL). Volumen finalnog hladno prešanog ulja sikavice identičan je kod sve tri primijenjene frekvencije i iznosio je 185 mL. Udio zaostalog ulja u pogači se snižava smanjenjem frekvencije, tako kod frekvencije od 45 Hz imamo 9,20 % zaostalog ulja, kod 35 Hz udio ulja je 8,34 % , dok je kod frekvencije od 27 Hz udio ulja najniži i iznosio je 6,71 %. Smanjenjem frekvencije elektromotora dolazi do povećanja udjela vode u pogači (45 Hz – 5,61 %, 35 Hz – 5,67 %, 27 Hz – 5,90 %). Pri povećanju temperature na $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobila se veća količina sirovog i finalnog ulja u odnosu na ulje dobiveno pri temperaturi od $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ispitivanje je provedeno i pri višoj temperaturi $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, uz iste radne uvjete ($N = 16\text{ mm}$, pužnica br. 2). Daljnjim povećanjem temperature proizvedene su veće količine sirovog i finalnog ulja usporedbom s količinama ulja dobivenim pri temperaturama $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korištenjem procesnih parametara $N = 16\text{ mm}$, $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $F = 45\text{ Hz}$ proizvedeno je 216 mL sirovog ulja te finalnog ulja 180 mL, uz zaostatak ulja u pogači od 8,36 % i udio vode od 5,72 %. Promjenom frekvencije elektromotora na 35 Hz dobiva se veći volumen sirovog ulja (222 mL) i finalnog ulja (185 mL). U pogači se smanjio i udio zaostalog ulja (7,71 %) i udio vode (5,60 %). Snižavanje frekvencije na 27 Hz rezultira povećanjem sirovog ulja (235 mL) kao i finalnog ulja (195 mL), a udio zaostalog ulja u pogači (7,98 %) i udio vode (5,65 %) je niži u odnosu na frekvenciju od 45 Hz, a viši nego kod frekvencije od 35 Hz.

Ponovnim korištenjem nastavka za izlaz pogače od 16 mm, pri temperaturi od $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ i frekvencijama elektromotora od 27, 35 i 45 Hz, korišten je drugi tip pužnice br. 3 čija dubina navoja iznosi 5 mm. Primjenom ovih radnih uvjeta i frekvencije od 45 Hz dobiveno je 230 mL sirovog te 185 mL finalnog ulja. Ista količina sirovog ulja dobivena je primjenom frekvencije od 35 Hz uz nešto veći volumen finalnog ulja (190 mL), dok se upotrebom najniže frekvencije od 27 Hz proizvela najveća količina ulja, sirovog 233 mL i finalnog 195 mL. Korištenjem pužnice br. 3, u odnosu na pužnicu br. 2 uz iste uvjete, proizvedene su znatno veće količine sirovog i hladno prešanog ulja sikavice.

Smanjenjem frekvencije elektromotora proizvedena je veća količina finalnog ulja, a samim tim manje ulja zaostaje u pogači. Najviše finalnog ulja dobiveno je pri frekvenciji od 27 Hz, a najmanje pri 45 Hz.

Moslavac i sur. (2017.; 2019.) u svojim istraživanjima navode da se primjenom manje frekvencije elektromotora proizvede veća količina ulja nego na većim frekvencijama jer se materijal unutar preše zadržava duže vrijeme (pod tlakom) što uvelike utječe na efikasnije cijedenje ulja, a time i na bolje iskorištenje.

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 objašnjavaju da se porastom temperature povećava procesni tlak i snižava viskozitet ulja, što rezultira većim cijedenjem ulja te samim time i većim iskorištenjem ulja tijekom prešanja.

Takav zaključak se podudara i s ovim istraživanjem jer primjećujemo da se povećanjem temperature glave preše proizvodi veća količina ulja, pa je tako najviše ulja dobiveno pri temperaturi od 115 °C.

Tablica 8 prikazuje utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače (12 mm i 16 mm) tijekom prešanja sjemenke sikavice na iskorištenje ulja. Prešanjem sjemenki sikavice kod parametara $T = 115$ °C, $F = 45$ Hz, pužnice br. 2 te korištenjem nastavka za izlaz pogače $N = 16$ mm proizvelo se 216 mL sirovog ulja čija temperatura nakon izlaza iz preše iznosila 56 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 180 mL finalnog ulja. Zaostali udio ulja u pogači je 8,36 %, a udio vode je 5,72 %. Korištenjem nastavka za izlaz pogače manjeg promjera ($N = 12$ mm) kod iste temperature i frekvencije elektromotora primjećuje se povećanje volumena. Dobiveni volumen sirovog ulja iznosio je 231 mL temperature 62 °C, a volumen finalnog ulja je iznosio 185 mL. U pogači je zaostalo manje ulja (7,45 %), a i udio vode je manji (5,55 %).

Ponovnim korištenjem nastavka za izlaz pogače $N = 16$ mm, pri istoj temperaturi grijača glave $T = 115$ °C, ali različitoj frekvenciji elektromotora $F = 35$ Hz dobiveno je 222 mL sirovog ulja te 185 mL finalnog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je 7,71 %, a udio vode 5,60 %. Smanjenjem nastavka $N = 12$ mm volumen sirovog (225 mL) i finalnog ulja (200 mL) su se povećali u odnosu na nastavak $N = 16$ mm.

Smanjenjem frekvencije elektromotora na 27 Hz, pri istoj temperaturi $T = 115$ °C te veličini nastavka $N = 16$ mm primjećujemo znatno povećanje količine sirovog ulja od 235 mL i finalnog od 195 mL u odnosu na ostala mjerenja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 7,98 %, a udio vode 5,65 %. Primjenom manjeg nastavka $N = 12$ mm dobiven je nešto manji volumen sirovog ulja (230 mL) kao i finalnog ulja (190 mL). Smanjio se i udio ulja u pogači (7,02 %), dok je udio vode u pogači ostao približno jednak (5,66 %).

Ispitivanje utjecaja veličine nastavka za izlaz pogače proveden je i pužnicom br. 3 (dubina navoja pužnice je 5 mm). Prešanjem sjemenki korištenjem veličine nastavka $N = 16$ mm, temperature glave preše $T = 105$ °C, te frekvencije elektromotora $F = 35$ Hz dobivena količina sirovog ulja iznosila je 230 mL te nakon provedenog taloženja i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 190 mL. Udio ulja u pogači je iznosio 6,91 %, a udio vode 5,58 %. Promjenom veličine nastavka ($N = 12$ mm), pri istim uvjetima, došlo je do povećanja volumena sirovog ulja na 245 mL, odnosno finalnog ulja na 200 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je niži (6,42 %), dok se udio vode u pogači povećao (5,69 %). Iz navedenih rezultata zaključujemo da veličina nastavka za izlaz pogače utječe na iskorištenje ulja kod proizvodnje hladno prešanog ulja sikaice.

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. Povećanjem tlaka unutar preše proizvede se veća količina sirovog i hladno prešanog ulja te manje ulja zaostaje u pogači.

U **Tablici 9** prikazani su rezultati utjecaja tipa pužnice tijekom prešanja sjemenke sikaice na iskorištenje ulja. Tipovi pužnica korišteni u ovom istraživanju su: pužnica br. 2 čija dubina navoja iznosi 10 mm, te pužnica br. 3 dubine navoja 5 mm. Prešanjem sjemenki kod radnih

uvjeta $N = 16 \text{ mm}$, $T = 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $F = 45 \text{ Hz}$ te primjenom pužnice br. 2 dobilo se 220 mL sirovog ulja čija je temperatura neposredno nakon izlaska iz preše iznosila $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Volumen finalnog ulja sikavice nakon taloženja i filtracije je 185 mL. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 9,20 %, a udio vode 5,61 %. Korištenjem pužnice br. 3 te prešanjem uz navedene vrijednosti temperature, frekvencije i nastavka, dobiven je veći volumen sirovog ulja (230 mL) i jednak volumen finalnog ulja (185 mL). Analizom zaostalog ulja u pogači utvrđena je niža vrijednost 7,46 %, a niži je i udio vode u pogači (5,14 %).

Daljnjim ispitivanjem utjecaja tipa pužnice na iskorištenje ulja provodilo se pri istim parametrima prešanja $T = 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 16 \text{ mm}$, ali nižoj frekvenciji $F = 35 \text{ Hz}$. Korištenjem pužnice br. 2 dobilo se 218 mL sirovog ulja te 185 mL finalnog ulja, dok je udio ulja u pogači iznosio 8,34 %, a udio vode 5,67 %. Veća proizvodnja sirovog (230 mL) i hladno prešanog ulja (190 mL) dobivena je primjenom tipa pužnice br. 3 uz niži udio ulja u pogači (6,91 %) te niži udio vode u pogači (5,58 %).

Smanjenjem frekvencije elektromotora na 27 Hz zapaženo je povećanje volumena kako sirovog tako i finalnog hladno prešanog ulja upotrebom pužnice br. 3 u odnosu na primjenu pužnice br. 2. Također možemo iz rezultata uočiti da se primjenom pužnice br. 3 smanjuje udio zaostalog ulja i udio vode u pogači.

Na proizvedenom hladno prešanom ulju sikavice provedeno je određivanje osnovnih parametara kvalitete prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Ispitivani parametri kvalitete ulja su: slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (Pbr), udio vlage i isparljivih tvari te udio netopljivih nečistoća. Rezultati navedenih parametara prikazani su u **Tablici 10**. Dobivene vrijednosti peroksidnog broja i udjela vlage i isparljivih tvari su u skladu s Pravilnikom, a slobodne masne kiseline i udio netopljivih nečistoća su nešto veće vrijednosti od dopuštenih te ne udovoljavaju zahtjevima Pravilnika. Vjerojatno je potrebno provesti pravilnije skladištenje sirovine kako ne bi došlo do hidrolitičke razgradnje čime dolazi do porasta kiselosti ulja te bi se tako smanjio udio slobodnih masnih kiselina. Potrebno je provesti i nešto duži period sedimentacije sirovog ulja sikavice kako bi se uklonio veći dio netopljivih nečistoća.

6. ZAKLJUČCI

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

1. Analitičkim metodama određen je udio ulja u sjemenkama sikavice i iznosio je 23,95 % te udio vlage 6,17 %.
2. Frekvencija elektromotora koja regulira brzinu pužnice tijekom prešanja sjemenki sikavice utječe na iskorištenje ulja.
3. Prešanjem sjemenki sikavice kod frekvencije elektromotora 27 Hz dobivena je najveća količina sirovog i finalnog ulja, dok je najmanji volumen dobiven kod frekvencije elektromotora 45 Hz.
4. Smanjenjem frekvencije elektromotora s 45 Hz na 35 Hz, a potom na 27 Hz povećava se volumen sirovog i finalnog ulja, a udio zaostalog ulja u pogači se smanjuje.
5. Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače utječe na iskorištenje ulja sjemenki sikavice tijekom hladnog prešanja.
6. Primjenom temperature grijača glave preše od 115 °C proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na temperature grijača glave preše 95 °C i 105 °C.
7. Povećanjem temperature grijača glave preše povećava se volumen sirovog i finalnog ulja.
8. Veličina nastavka na glavi preše koji definira promjer izlazne pogače utječe na iskorištenje ulja kod hladnog prešanja.
9. Primjenom nastavka za izlaz pogače od 12 mm dobiven je veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na primjenu nastavka veličine 16 mm.
10. Smanjenjem veličine nastavka za izlaz pogače povećava se količina proizvedenog sirovog i finalnog ulja.
11. Tip pužnice tijekom prešanja sjemenki sikavice utječe na iskorištenje ulja.
12. Primjenom pužnice dubine navoja 5 mm dobivene vrijednosti volumena sirovog i hladno prešanog ulja su veće nego primjenom pužnice dubine navoja 10 mm.

13. Proizvedeno hladno prešano ulje sikavice pokazuje sukladnost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima kod vrijednosti peroksidnog broja i udjela vlage i isparljivih tvari, dok su vrijednosti slobodnih masnih kiselina te udio netopljivih nečistoća nešto povećani.

7. LITERATURA

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.

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

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

Dabbour I R; Al-Ismaïl 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 Nutrition* 13 (2):67–78, 2014.

Deublein D: Zerkleinerungsmaschinen für 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.

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; DelgadoLicon 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.

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.

Karkanis A; Bilalis D; Efthimiadou A: Cultivation of milk thistle (*Silybum marianum* L.Gaertn), a medical weed. *Industrial Crops and Products* 34:825-830, 2011.

Karlović Đ; Dimić E; Turkulov J; Škorić D: Dehulling efficiency of sunflower hybrids Gricko, Olivko and NS-H-45 with the laboratory air – jet impact dehuller. *Proceedings, Pisa*, 1992.

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

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.

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

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 of the chemical composition and the characterization of its cold-pressed seed oils. *International Journal of Molecular Sciences* 18:2582, 2017.

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; 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.

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

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 sativa* and 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 polyphenolic 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.

Turkulov J; Dimić E; Sotin M: Tehničko-tehnološke karakteristike domaćih hibrida suncokreta. Uljarstvo, 1983.

Veselinović S i Turkulov J: Über die Selbsterwärmung der SonnenBlumensaat beim Lagern. *Fat Sci, Technol*, 1988.

Izvor slike:

Web 1: <http://www.inpharma.hr/index.php/news/154/22/Sikavica-Silybum-marianum>
[pristupljeno, 2.9.2020.]