Utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenke noćurka na proizvodnju ulja

Miličević, Nikolina

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:109:623797

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Nikolina Miličević

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE NOĆURKA NA PROIZVODNJU ULJA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 25. lipnja 2020.
Mentor: prof. dr. sc. Tihomir Moslavac
Pomoć pri izradi: Danijela Paulik, tehnički suradnik

UTJECAJ PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKE NOĆURKA NA PROIZVODNJU ULJA

Nikolina Miličević, 0113138226

Sažetak:
Cilj ovog rada je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki noćurka s kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje ulja. Prije prešanja određen je udio ulja u sjemenkama noćurka i udio vlage. Prešanjem sjemenki noćurka dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom procesa prešanja mijenjali su se procesni parametri: veličina nastavka za izlazak pogače (8 mm, 10 mm, 12 mm), temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 30 Hz, 40 Hz). Nakon završetka prešanja provedeno je prirodno taloženje u trajanju 21 dan dobivenog sirovog ulja, a potom vakuum filtracija. Na proizvedenom hladno prešanom ulju noćurka određen su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća. Metodom po Soxhlet-u određena je količina ulja u sjemenkama i zaostalog ulja u pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja noćurka.

Ključne riječi: Ulje noćurka, pužna preša, hladno prešanje, procesni parametri

Rad sadrži: 54 stranica
25 slika
8 tablica
0 priloga
36 literaturne reference

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: 19. 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 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area:	Biotechnical sciences
Scientific field:	Food technology
Course title:	Technology of Oils and Fats
Thesis subject	was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII in academic year 2019/2020 held on 25 June 2020.
Mentor:	Tihomir Moslavac, PhD, full prof.
Technical assistance:	Daniela Paulik, technical associate

THE INFLUENCE OF COLD PRESSING PARAMETERS OF EVENING PRIMROSE SEEDS ON OIL PRODUCTION

Nikolina Miličević, 0113138226

Summary:
The aim of this master thesis is to examine how different process parameters of cold pressing of evening primrose seeds with continuous screw press influence oil utilization. Before pressing, the oil content in the primrose seeds (21,50 %) and moisture content (6,90%) were determined. By pressing primrose seeds, three products were obtained: crude oil, oil sludge and cake. During the pressing process, process parameters were changed: extension that regulates the size of the opening press head (8 mm, 10 mm, 12 mm), temperature of the press heating head at the outlet of cake (90 °C, 100 °C, 110 °C) and the frequency of electric motors (25 Hz, 30 Hz, 40 Hz). After pressing has finished, natural sedimentation of 21 days and vacuum filtration were conducted on crude oil. Basic quality parameters of produced cold-pressed primrose oil were determined: peroxide number, free faty acids, water content and the proportion of insoluble impurities. Based on Soxhlet method, the amount of oil in the seeds and the residual oil in the cake were determined in order to define the efficiency of the production of cold-pressed evening primrose oil.

Key words: Evening primrose oil, screw press, cold pressing, process parameters

Thesis contains:
54 pages
25 figures
8 tables
0 supplements
36 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 19, 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. JESTIVA BILJNA ULJA 4
      2.1.1. Ulje noćurka (*Oenothera biennis* L.) 9
   2.2. PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA 11
   2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA 12
      2.3.1. Priprema sirovine za prešanje 14
      2.3.2. Prešanje 18
      2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća 21
      2.3.4. Pakiranje i skladištenje biljnih ulja 22
3. EKSPERIMENTALNI DIO 24
   3.1. ZADATAK 25
   3.2. MATERIJAL I METODE 25
      3.2.1. Materijali 25
      3.2.2. Metode rada 28
         3.2.2.1. Određivanje udjela vlage u sjemenkama i pogači 28
         3.2.2.2. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači 29
         3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja 30
         3.2.2.4. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja 34
4. REZULTATI 37
5. RASPRAVA 41
   5.1. ISPITIVANJE UTJECAJA PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE I OSNOVNE PARAMETRE KVALITETE ULJA NOĆURKA 42
   5.2. ODREĐIVANJE KARAKTERISTIKA ZA IDENTIFIKACIJU ULJA (JODNI I SAPONIFIKACIJSKI BROJ)….. 47
6. ZAKLJUČCI 48
7. LITERATURA 51

1. UVOD

Hladno prešana ulja su ulja koja se dobivaju prešanjem (mehaničkom ekstrakcijom) sirovine bez zagrijavanja, uz primjenu visokih tlakova. Prešanjem se dobiva sirovo ulje, uljni talog i nusprodukt prešanja-pogača. Sirovo ulje, nakon prešanja, sadrži određenu količinu netopljivih nečistoća koje je potrebno ukloniti iz ulja. Mogu se ukloniti procesom prirodnog taloženja (sedimentacija) ili postupkom filtracije. Nakon toga se dobiva hladno prešano ulje.

Prirodno stanište biljke noćurka je Sjeverna Amerika, a u 17. stoljeću je donesena u Europu i neke dijelove Azije. Naziva se noćurak jer cvjetovi cvatu noću, noćni leptiri ih oprašuju, a prije nego svane, cvjetovi vene. Indijanci su koristili noćurak kao prirodni lijek za kožna oboljenja, prehlade i gripe. Noćurak je „zauzeo“ svoje mjesto kao ljekovita biljka tek nakon otkrića visokog sadržaja gama-linolenske kiseline u ulju sjemenaka. Ulje noćurka sadrži znatne količine nezasićenih masnih kiselina, a dobije se prešanjem sjemenki. Nezasićene kiseline koje se nalaze u ulju noćurka su alfa-linolenska i gama-linolenska.

Zadatak rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki noćurka s kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje ulja. Tijekom prešanja mijenjana je veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše na izlazu pogače i frekvencija elektomotora (brzina pužnice). Sirovo ulje koje se dobilo postupkom prešanja, taložilo se 21 dan, zatim je uslijedila vakuum filtracija. Na dobivenom hladno prešanom ulju noćurka određeni su osnovni parametri kvalitete ulja propisani Pravilnikom o jestivim biljnim uljima i mastima. Metodom po Soxhlet-u određena je količina ulja u sjemenkama i zaostalog ulja u pogači kako bi se odredila efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja noćurka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

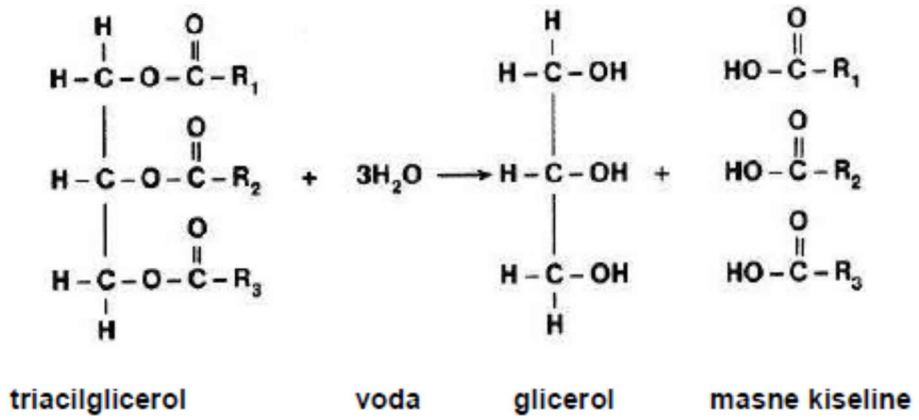
Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva koji imaju zajednički naziv lipidi. To su organski spojevi biljnog ili životinjskog podrijetla koji su netopljivi u vodi, ali su topljivi u organskim otapalima. Prema kemijskom sastavu ulja i masti su esteri trihidroksi alkohola glicerola i masnih kiselina. Sadrže i manje količine negliceridnih sastojaka (1-2 %). Negliceridni stastojci su: karotenoidi, liposolubilni vitamini (A, D, E i K), tokoferoli, steroli, fosfolipidi, pigmenti, voskovi i tragovi metala (Moslavac, 2015). Ulja su pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju jer sadrže više nezasićenih masnih kiselina (C=C) za razliku od masti koje su u krutom agregatnom stanju jer sadrže više zasićenih masnih kiselina (C-C). Boja biljnih ulja proizlazi iz komponenata prirodnog porijekla (npr. klorofili, karoteni) ili nastaje kao produkt termičke razgradnje pojedinih negliceridnih sastojaka ulja koji nastaju tijekom procesa rafinacije. Komponente koje su zaslužne za miris i okus su aldehidi, ketoni, alkoholi, esteri, slobodne masne kiseline prirodnog porijekla ili komponente nastale tijekom tehnološkog procesa.

Lipidi se prema strukturi i sastavu biljnih ulja dijele u tri grupe:

- Jednostavni lipidi: masti i voskovi,
- Složeni lipidi: fosfolipidi (lecitin, kefalin), glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi,
- Derivati lipida: masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, steroli ugljikovodici, vitamini A, D, E i K (Deuel, 1951).

Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide se ubrajaju triacilgliceroli (trigliceridi) masnih kiselina kojima pripadaju ulja i masti. Nastaju iz jedne molekule alkohola glicerola i tri molekule (iste ili različite) masnih kiselina. Glicerol je trovalentni alkohol i može stvarati monoestere, diestere ili triestere zbog čega u nomenklaturi imamo podjelu na monoacilglicerole, diacilglicerole i triacilglicerole (Karlson, 1993). Masne kiseline su reaktivni dio molekule triacilglicerola pa imaju značajan utjecaj na kemijska i fizikalna svojstva ulja (Swern, 1972). Na **Slici 1** je prikazana reakcija nastajanja triacilglicerola iz alkohola glicerola i masnih kiselina. Voskovi, također, pripadaju u ovu skupinu koji su po kemijskom sastavu esteri viših masnih alkohola i viših masnih kiselina.



Slika 1 Hidrolitička razgradnja triacilglicerola

Složeni lipidi

Složeni lipidi su spojevi koji sadrže negliceridne sastojke uz glicerol i masne kiseline. Ovoj skupini lipida pripadaju fosfolipidi (sadrže fosfatnu skupinu i molekulu masti), cerebrozidi (sadrže ugljikohidrat i molekulu masti) i sulfolipidi (sadrže sulfatnu skupinu). Udio negliceridnih sastojaka u prirodnim uljima iznosi od 1 do 2 %, a izuzetak čine neka biljna ulja (ulje pamuka i ulje soje) s udjelom od 3,5 do 4 % (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Liposolubilni vitamini i karoteni su poželjni negliceridni sastojci, steroli su neutralni, a voskovi i tragovi metala su nepoželjni jer narušavaju kvalitetu ulja te ih je potrebno ukloniti tijekom procesa rafinacije.

Derivati lipida

U ovu skupinu lipida ubrajaju se masne kiseline, alkoholi (steroli), ugljikovodici (karoteni), vitamin D, vitamin E i vitamin K. To su spojevi dobiveni hidrolizom jednostavnih i složenih lipida. Masne kiseline čine 94-96 % od ukupnog sastava molekule triacilglicerola.

Molekule masne kiseline (R-COOH) sastoje se od dva različita dijela:

- ugljikovodične grupe (R),
- karboksilne grupe (COOH).

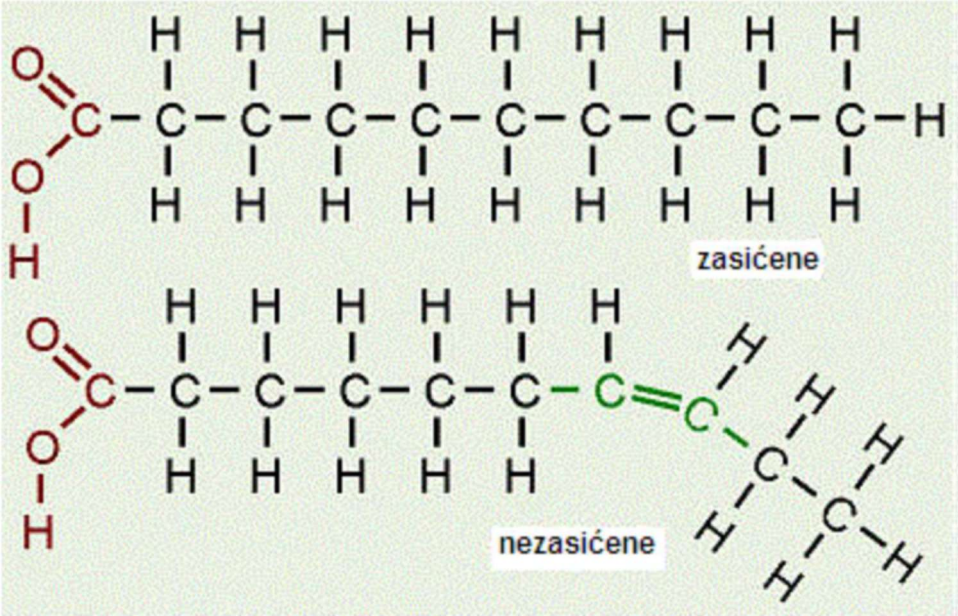
S obzirom na broj ugljikovih atoma razlikujemo:

- masne kiseline kratkog lanca (do 8 ugljikovih atoma),
- masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 ugljikovih atoma),

- masne kiseline dugog lanca (iznad 12 ugljikovih atoma).

S obzirom na stupanj nezasićenosti masne kiseline se dijele na:

- zasićene masne kiseline
- nezasićene masne kiseline (mononezasićene i polinezasićene) (Swern, 1972).



Slika 2 Struktura zasićenih i nezasićenih masnih kiselina

Zasićene masne kiseline imaju samo jednostruke veze stoga imaju oblik ravnog štapića. Opća formula je $CH_3(CH_2)COOH$. Kod zasićenih masnih kiselina radikal (-R) je jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki ugljikov (C) atom zasićen. Slabo su reaktivne za reakcije na lancu te prevladavaju u mastima koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju. U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze zasićene masne kiseline C_4-C_{22} atoma **(Tablica 1)** dok masne kiseline sa 24 i 26 ugljikovih atoma dolaze u voskovima (npr. u suncokretovom ulju). Zasićene masne kiseline s neparnim brojem ugljikovih atoma dolaze samo u tragovima u prirodnim mastima (Moslavac, 2015).

Tablica 1 Najzastupljenije zasićene masne kiseline (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980)

Naziv kiseline	Formula	Oznaka
Kaprinska	CH_3-$(CH_2)_8$-COOH	C10:0
Laurinska	CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH	C12:0
Miristinska	CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH	C14:0
Palmitinska	CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH	C16:0
Margarinska	CH_3-$(CH_2)_{15}$-COOH	C17:0
Stearinska	CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH	C18:0
Arahinska	CH_3-$(CH_2)_{18}$-COOH	C20:0

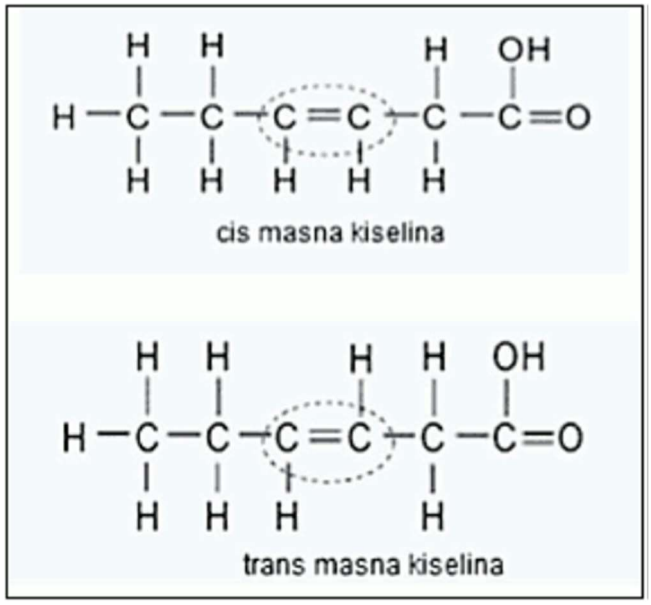
Nezasićene masne kiseline su kiseline koje, osim jednostrukih veza između ugljikovih atoma, imaju jednu ili više dvostrukih veza. Ovisno o broju dvostrukih veza u molekuli nezasićene masne kiseline se dijele na mononezasićene (jedna dvostruka veza) i polinezasićene (više dvostrukih veza). Reaktivnost masnih kiselina ovisi od broja i položaja dvostrukih veza. U biljnim i animalnim mastima najviše dolaze kiseline s 18 ugljikovih atoma i jednom, dvije ili tri dvostruke veze odnosno s parnim brojem ugljikovih atoma (Moslavac, 2015). Ulja su pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanu jer dominiraju nezasićene masne kiseline odnosno točka topljenja se smanjuje s brojem dvostrukih veza **(Tablica 2)**. Najčešće prisutna mononezasićena masna kiselina je oleinska sa 18 – C atoma i jednom dvostrukom vezom, dok je linolna masna kiselina najpoznatija polinezasićena masna kiselina i ulazi u sastav brojnih biljnih ulja kao što su suncokretovo, sezamovo itd. (Rade i Škevin, 2004).

Tablica 2 Najzastupljenije nezasićene masne kiseline (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980)

Naziv kiseline	Formula	Oznaka
Palmitoleinska	CH_3-$(CH_2)_5$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	C16:1
Oleinska	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	C18:1
Linolna, ω-6	CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	C18:2
α-linolenska (ALA), ω-3	CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_4$-COOH	C18:3
γ-linolenska (GLA), ω-6	CH_3-$(CH_2)_4$-$(CH=CH-CH_2)_2$-CH=CH-$(CH_2)_4$-COOH	C18:3
Arahidonska, ω-6	CH_3-$(CH_2)_4$-$(CH=CH-CH_2)_4$-$(CH_2)_2$-COOH	C20:4
Eikosapentaenska (EPA), ω-3	CH_3-CH_2-$(CH=CH-CH_2)_5$-CH_2-CH_2-COOH	C20:5
Eruka	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_{11}$-COOH	C22:1
Dokosaheksaensa (DHA), ω-3	CH_3-CH_2-$(CH=CH-CH_2)_6$-CH_2-COOH	C22:6

Nezasićene masne kiseline se pojavljuju u dva geometrijska izomerna oblika:

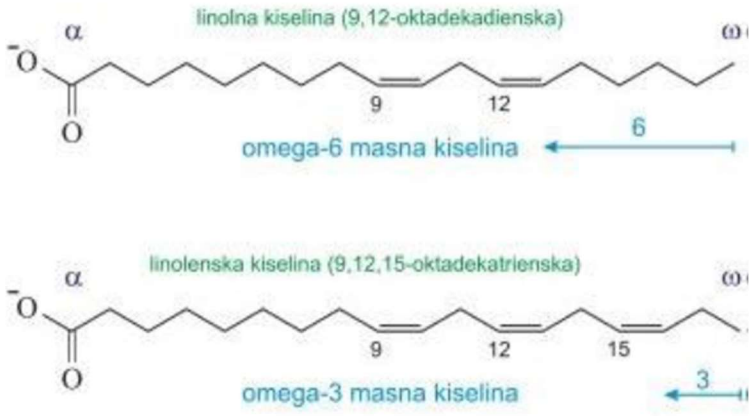
- *cis* obliku,
- *trans* obliku (dvostruka veza stabilnija i manje aktivna) (**Slika 3**)



Slika 3 Cis i trans oblik nezasićene dvostruke veze (Lunn i Theobald, 2006)

U prirodi se nezasićene masne kiseline pojavljuju samo u *cis* obliku. *Trans* oblik isključivo nastaje tijekom procesiranja, zagrijavanja ili hidrogenacije bilnih ulja (O' Brien, 2004). Hidrogenacijom biljnih ulja dobivaju se hidrogenizirane masti i ulja. To je postupak adiranja atoma vodika na dvostruke veze u molekuli nezasićene kiseline. Na taj način se mijenja prirodni *cis* oblik u *trans* oblik.

Esencijalne masne kiseline su kiseline koje naš organizam ne može sintetizirati pa ih je potrebno unositi hranom u organizam. Linolna i linolenska masna kiselina su esencijalne jer ih organizam mora dobiti hranom pa ih zovemo vitaminom F **(Slika 4)**. Višestruko nezasićene kiseline dijelimo na omega-3 i omega-6 skupinu. Omega-3 skupini pripada linolenska i njezini derivati ikosapentaenska (IPA) ili eikosapentaenska (EPA) i dokosaheksaenska (DHA). Najviše ih ima u ulju riba sjevernih mora, te u pastrvama i ulju biljaka. Omega-6 skupini pripadaju linolna i arahidonska koju organizam može sam sintetizirati iz linolne kiseline. Tim kiselinama je bogato ulje soje, suncokreta i kukuruza (Mandić, 2007).



Slika 4 Strukturna formula omega-3 i omega-6 masnih kiselina

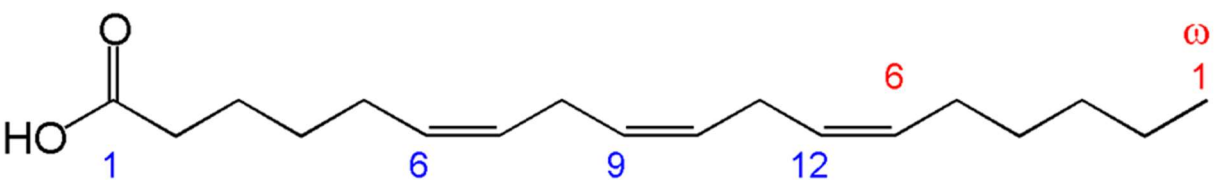
2.1.1. Ulje noćurka (*Oenothera biennis* L.)

Biljka noćurak se može naći i pod nazivima pupoljka, žuti noćurak, svitlica i rapontika. Sjeverna Amerika je prirodno stanište noćurka, a u 17. je stoljeću donesena u Europu i neke dijelove Azije. Na našem području raste uz nasipe, rijeke, kanale, željezničke pruge, te na pješčanom i kamenitom tlu. Dvogodišnja je biljka koja može narasti do 130 centimetara. U prvoj godini rasta, u jesen, razvija se gusta, po tlu raširena rozeta s jajolikim i kratko zašiljenim listovima, a u drugoj godini izrasta uspravna stabljika. Na vrhu stabljike se razvijaju veliki, mirisni i blijedožuti cvjetovi **(Slika 5)**. Žuti cvjetovi se otvaraju u mraku i ostaju otvoreni tijekom noći.

Noćni leptiri oprašuju cvjetove koji prije jutra uvenu, zbog toga je dobio naziv noćurak. Mladi listovi i korijen su jestivi dio biljke. Primjerice, u Njemačkoj se mladi listovi i korijen jedu kao salata, te salatu od korijena nazivaju „Schinkensalat“ (salata od šunke) (Grlić, 1986). Indijanci su koristili noćurak kao prirodni lijek za kožna oboljenja, prehlade i gripe. Noćurak je „zauzeo“ svoje mjesto kao ljekovita biljka tek nakon otkrića visokog sadržaja gama-linolenske kiseline u ulju sjemenaka **(Slika 6)**. Ulje noćurka sadrži znatne količine nezasićenih masnih kiselina, a dobije se prešanjem sjemenki. Nezasićene kiseline koje se nalaze u ulju noćurka su alfa-linolenska i gama-linolenska. Naš organizam ne može sam sintetizirati alfa-linolensku kiselinu, moramo ju putem hrane unijeti. Gama-linolenska kiselina pripada u skupinu omega-6 kiselina, organizam ju može sintetizirati, ali u idealnim uvjetima. Osim navedenih esencijalnih masnih kiselina, ulje noćurka sadrži i aminokiseline, željezo, magnezij, cink, kalij i vitamin E. Ulje noćurka ima mnoge benefite za organizam zbog sadržaja esencijalnih masnih kiselina. Djeluje pozitivno na kardiovaskularni sustav snižavajući kolesterol i krvni tlak, ima antidepresivan učinak, pomaže kod artritisa, poboljšava koncentraciju, dobar je saveznik u borbi protiv kroničnih upalnih bolesti i kožnih tegoba, te regulira ravnotežu spolnih hormona (Maleš i sur., 1999; Web 1).



Slika 5 Cvijet noćurka (Web 2)



Slika 6 Gama-linolenska kiselina

2.2. PODJELA I SVOJSTVA BILJNIH ULJA

Ulja se dijele u skupine prema dijelu biljke koja se koristi za prešanje i prema podrijetlu na:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmino ulje, ulje avokada…,
2. Ulja i masti iz sjemena i ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
    - laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice…),
    - masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac…),
    - ulje palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje…),
    - ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče, repice…),
    - ulje linolenske kiseline (lan, soja, konoplja, noćurak, *Camelina sativa*…),
3. Ulje prema podrijetlu biljke:
    - ulje iz leguminoza (soja, kikiriki…),
    - ulja krstašica (repica, slačica) (Bockisch, 1998).

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije (NN 11/19):

- rafinirana ulja;
- hladno prešana ulja;
- djevičanska ulja.

Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih ulja. Cilj rafinacije je ukloniti iz sirovog ulja sve nepoželjne sastojke koji umanjuju održivost ulja i senzorska svojstva.

Rafinirana ulja moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima:

- da su na 20 °C tekuća, bista i karakteristične boje;
- da su neutralnog do karakterističnog mirisa i okusa bez stranog i/ili užeglog mirisa i okusa;

- da ne sadrže više od 0,3 % slobodnih masnih kiselina (izraženih kao oleinska kiselina);
- da im peroksidni broj nije veći od 5 mmol O_2/kg;
- da sadrže najviše 0,2 % vode i tvari hlapljivih na temperaturi od 105 °C.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem bez primjene topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Djevičanska ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrena pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (NN 11/19).

2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG BILJNOG ULJA

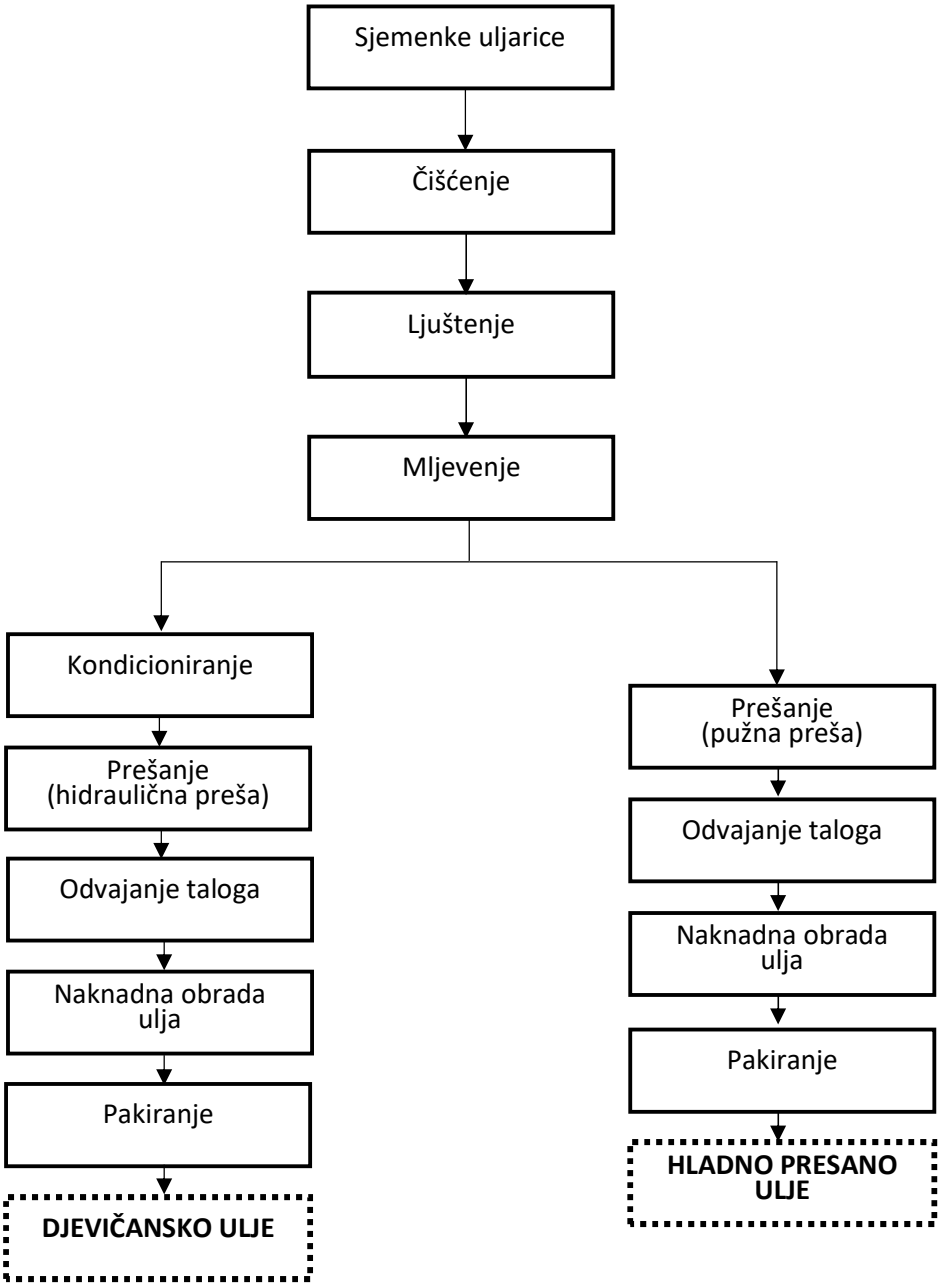
Jestiva hladno prešana biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem, bez primjene topline.. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja sirovog ulja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/19).

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih **(Slika 7)** kao i djevičanskih ulja u

osnovi obuhvaća dvije osnovne faze:

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

Izdvajanje ulja treba prilagoditi, prije svega, polaznim sirovinama. Sirovine treba pripremiti tako da se ulje može što lakše izdvojiti, a istovremeno zbog odsustva rafinacije, sirovina mora biti što bolje kvalitete (Dimić, 2005). U konkretnom primjeru prešanja sjemenki noćurka prešanje se provodi i bez prethodnog mljevenja, budući da su sjemenke noćurka izuzetno sitne pa dodatno mljevenje i usitnjavanje nije potrebno **(Slika 8).**



Slika 7 Blok shema proizvodnje jestivih hladno prešanih i djevičanskih ulja iz uljarica (Dimić, 2005)



Slika 8 Sjemenke noćurka

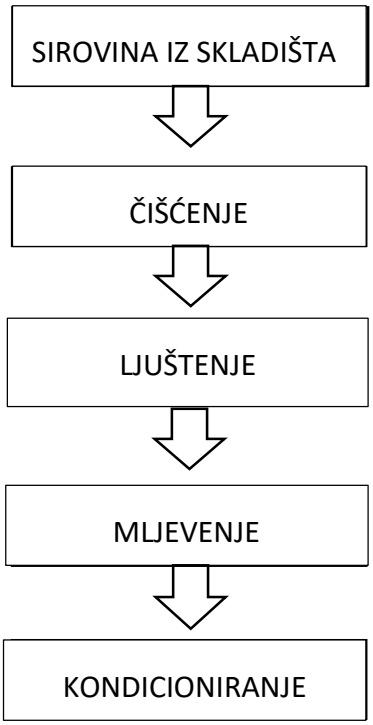
2.3.1. Priprema sirovine za prešanje

Svrha pripreme sirovine za preradu i izbora tehnološkog procesa je da se lako izdvaja ulje iz zrna i sačuva hranjiva i biološka vrijednost sastojaka ulja. Pripremljena sirovina, očišćena i osušena u skladištu, dalje ide na preradu, koja obuhvaća sljedeće faze:

- ljuštenje,
- mljevenje i gnječenje materijala i
- kondicioniranje ili toplinsku obradu **(Slika 9)** (Čorbo 2008).

Međutim, na prešanje može ići sirovina i bez ljuštenja i mljevenja, što ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005).

Sirovina iz skladišta, čišćenje, ljuštenje, mljevenje i gnječenje materijala, toplinska obrada ili kondicioniranje.



Slika 9 Priprema sirovine za preradu (Čorbo, 2008)

Čišćenje sjemenki

Tehnološka operacija koja se zasniva na raznim principima razdvajanja, a najčešće se obavlja:

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

Važno je da se čišćenje provede pažljivo kako bi se uklonile sve nečistoće. One mogu biti organskog i anorganskog porijekla. Provodi se prije skladištenja, ali i prije prerade zrna.

Ljuštenje sjemenki

Ljuska ima veliku tvrdoću jer se sastoji od celuloznih i hemiceluloznih tvari. Uklanja se prije prešanja jer zbog tvrdoće može oštetiti prešu. No to nije jedini razlog njezinog uklanjanja, ljuštenje sjemenki se obavlja i zbog sljedećih razloga:

- za povećanje kvalitete ulja,

- za povećanje kapaciteta iskorištenja preše i
- zbog poboljšanja kvalitete pogače.

Ljuštilice su uređaji gdje se mehanički razbija ljuska i dolazi do oslobođenja jezgre te njihovo odvajanje. Postoje različiti uređaji za ljuštenje ovisno o karakteristikama ljuske. Svaka vrsta uljarice zahtjeva određenu konstrukciju ljuštilice. Metode uklanjanja ljuske mogu biti: biološke (djelovanjem enzima), mehaničke i kemijske. Mehaničko ljuštenje dijelimo na dvije osnovne operacije:

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

Prilikom ljuštenja sjemenki primjenjuju se uređaji različite izvedbe: mlin čekićar za orahe, valjci, rotirajuće ploče i sl. (Deublein, 1988).

Mljevenje i gnječenje materijala

Mljevenje se provodi kako bi se razorile stanice biljnog tkiva, te povećala ukupna površina materijala. Sjemenke se mogu mljeti s ljuskom ili bez ljuske odnosno samo njihove jezgre.

Zadatci mljevenja su:

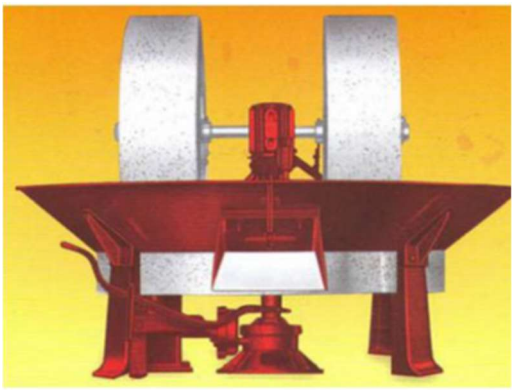
- razaranje stanične stjenke biljnog tkiva zbog lakšeg izdvajanja ulja,
- postizanje optimalne veličine čestica mljevenjem i
- meljava koja treba biti jednaka da bi se prerada uspješno obavila (Čorbo, 2008).

Za uspješnu provedbu postupka mljevenja, potrebno je naći optimalnu i ravnomjernu veličinu čestice, a to ovisi o čvrstoći stanične strukture sirovine, veličini stanica, te o debljini i čvrstoći stanične stjenke. Sirovinu koja ima veliku stanicu, tanku stjenku i slabu strukturu potrebno je grubo mljeti, dok je sirovinu sa sitnom stanicom, jakom stjenkom i čvrstom strukturom potrebno fino mljeti.

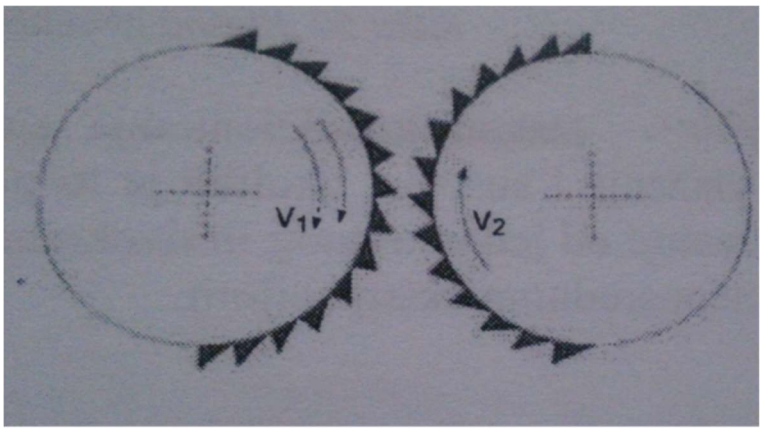
Primjenjuju se različite izvedbe mlinova:

- kameni mlinovi (kolergangi ili kotrljače) **(Slika 10)**,
- metalni mlinovi (mlinovi na valjke, mlinovi čekićari, mlinovi na ploče).

Kameni mlinovi se koriste za drobljenje plodova maslina. Za mljevenje sjemena uljarica najčešće se koriste mlinovi na valjke. Mlinovi na valjke mogu biti s jednim, dva, tri (trovaljci) i pet valjaka (petovaljci). Kod mlinova s dva para valjaka, parovi se mogu smjestiti jedan iznad drugog ili jedan pored drugog, Promjer između valjaka usklađuje se s veličinom zrna koje se melje i finoćom meljave. Valjci mlinova se redovno ozubljuju kako bi se materijal bolje usitnio **(Slika 11)** (Čorbo, 2008).



Slika 10 Kameni mlin (Moslavac, 2015)



Slika 11 Položaj zubaca na valjcima (Čorbo, 2008)

Kondicioniranje

Toplinska obrada grijanja i vlaženja materijala naziva se kondicioniranje. To je složen hidrotermički proces u kojem se odvijaju značajne promjene u sirovini koje omogućuju lakše i potpunije izdvajanje ulja tijekom prešanja.

U stanici se tijekom zagrijavanja i vlaženja odvijaju dva procesa:

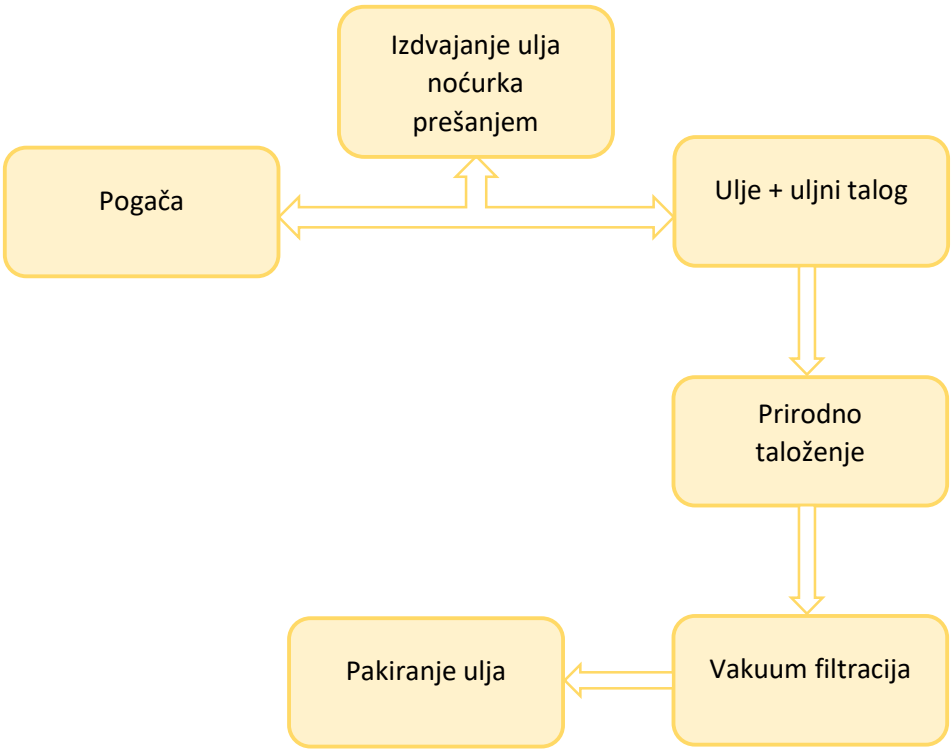
- bubrenje proteina, njihova koagulacija i pucanje stanične stjenke, ulje se sakuplja u veće kapljice i

- odvajanje ulja od proteina.

Kondicioniranje se vrši u etažnim grijalicama u kojima se nalaze miješalice. Sastavni su dio preše, a mogu biti postavljene iznad ili pored preše. U etažne grijalice ugrađeni su uređaji za ubrizgavanje tople vode. Zatim uređaj koji automatski održava stalnu debljinu sloja materijala na etažama. Za vrijeme miješanja materijal propada kroz ispuste na etažama. Temperatura na kojoj se vrši predgrijavanje je od 70 do 130 °C u trajanju od 15 do 30 minuta (Čorbo, 2008). Vlaga u materijalu, nakon kondicioniranja, mora biti u granicama koje se preporučuju za određeni tip preše.

2.3.2. Prešanje

Prešanje uljarica je tehnološki proces u kojem se iz pripremljene sirovine, mehaničkim putem i primjenom tlaka, izdvaja ulje (Dimić, 2005). Postupak prešanja se provodi hidrauličkim i pužnim prešama, no naglasak se stavlja na pužne preše jer se više upotrebljavaju. Prešana biljna ulja se dijele na topla i hladno prešana ulja, ovisno o procesu proizvodnje. Prije toplog prešanja, smjesa/sirovina se zagrijava, što pridonosi gubitku dijela prirodne arome, ali je prinos ulja veći. Hladno prešanje se provodi pri blažim uvjetima, tj. pri nižem tlaku jer temperatura sirovog ulja koje napušta prešu ne smije prelaziti 50 °C. Posljedica takvog načina prešanja je veći udio zaostalog ulja u pogači, te manji prinos ulja. Uljarice prerađene postupkom hladnog prešanja, bez uporabe organskih otapala i bez zagrijavanja, zadržavaju aktivne spojeve u ulju (esencijalne masne kiseline, tokoferoli, fenolne tvari i dr.), te karakteristična senzorska svojstva ulja. Kod proizvodnje hladno prešanih i djevičanskih ulja ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nepoželjnih kontaminanata iz ulja i znatno su stroži uvjeti kvalitete sirovine (Dimić, 2005; Teh i Brich, 2013). Nakon provedenog postupka hladnog prešanja dobiva se sirovo ulje s krutim česticama koje ide na pročišćavanje (sedimentacija, filtriranje, centrifugiranje) kako bi se dobio finalni proizvod-hladno prešano ulje. Uljna pogača, dobivena u postupku hladnog prešanja, je nusprodukt u kojoj zaostaje određena količina ulja, proteina, vlakana i drugih sastojaka.



Slika 12 Blok shema proizvodnje hladno prešanog ulja noćurka

Pužne preše

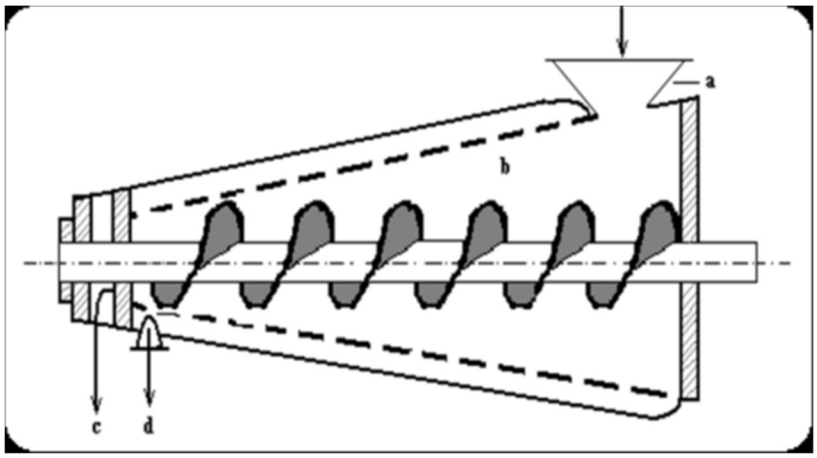
Preše se s obzirom na način rada, dijele na kontinuirane i diskontinuirane.

Kontinuirane pužne preše mogu biti:

- predpreše, kod kojih je stupanj djelovanja 50-60 % u odnosu na sadržaj ulja,
- završne preše, kod kojih stupanj djelovanja iznosi 80-90 % (Dimić i Turkulov, 2000).

Najveću primjenu imaju u proizvodnji jestivih biljnih ulja. Princip rada temelji se na zagrijavanju sjemenke, vlaženju i sušenju. Snažna pužnica transportira sjemenke iz većeg zatvorenog prostora u manji gdje nastaje povećan tlak pa dolazi do cijeđenja sirovog ulja. Glavni elementi kontinuiranih pužnih preša su vodoravni puž, koš koji se nalazi oko puža, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše **(Slika 13)**. Prilikom procesa prešanja, puž zahvaća materijal koji se uvodi kroz uređaj za doziranje te ga prenosi iz većeg u manji zatvoreni prostor, što uzrokuje sabijanje materijala i porast tlaka te dolazi do cijeđenja ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Debljina pogače regulira se odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, a to ujedno utječe na radni tlak u preši. Što je otvor na glavi preše manji, tlak u preši je veći i obrnuto (Rac, 1964). Nakon hladnog prešanja dobije se sirovo ulje koje sadrži određeni udio netopljivih nečistoća koje umanjuju njegovu kvalitetu. Nečistoće se uklanjaju procesima taloženja, filtriranja i centrifugiranja.

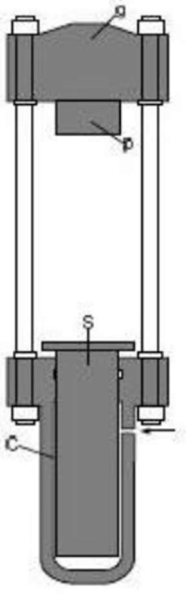


ulaz materijala (a), perforirano konusno kućište s pužnom osovinom (b), izlaz isprešane pogače (c), izlaz ulja (d)

Slika 13 Shema kontinuirane pužne preše (Rac, 1964)

Hidraulične preše su najstariji uređaji u proizvodnji jestivih biljnih ulja **(Slika 14)**. Njihova primjena danas je rijetka i isključivo se koriste za proizvodnju maslinovog i bučinog ulja te eventualno ulja sezama (Rac, 1964).

tlačni cilindar (c), stap (S) i glava preše (g) s protustapom (p)



Slika 14 Shema hidrauličke preše (Rac, 1964)

2.3.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nečistoće koje se nalaze u sirovom ulju mogu se podijeliti na:

- mehaničke nečistoće,
- vodu i
- sluzne tvari.

Mehaničke nečistoće čine sitniji ili krupniji dijelovi sjemena ili plodova uljarica i masna prašina koji zajedno s uljem izlaze iz preše. Količina mehaničkih nečistoće u ulju je promjenjiva i ovisi o konstrukciji preše, usitnjavanja/mljevenja sirovine prije prešanja, tlaka u preši i vrsti sirovine.

Mehaničke nečistoće se iz sirovog ulja izdvajaju sljedećim postupcima:

- taloženjem (sedimentacijom),
- filtracijom (filter-preše) i
- centrifugalnim separatorom.

Odvajanje mehaničkih nečistoća taloženjem (sedimentacijom)

Postupak taloženja se primjenjuje za odvajanje nečistoća koje su specifično teže od ulja. Ujedno je to i najjednostavniji način odvajanja nečistoća iz ulja. Odvajanje se odvija prirodnim putem, taloženjem na dnu posude ili rezervoara. U odgovarajuću posudu ili rezervoar stavlja se sirovo ulje i počinje taloženje nečistoća. Taloženje se odvija sporo jer je razlika specifične mase taložnih čestica i ulja mala, a ulje ima velik viskozitet. Vrijeme trajanja taloženja je od nekoliko dana do nekoliko tjedana.

Odvajanje mehaničkih nečistoća filtracijom

Provodi se na način da se sirovo ulje propušta kroz filter na kojem zaostaju nečistoće. Odvajanje nečistoća iz sirovog ulja filtracijom je efikasniji proces od taloženja. Filtersko sredstvo može biti tkanina od pamuka, vune, lana i sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. Ukoliko je potrebno, filtracija se može provoditi nekoliko puta.

Za grubo filtriranje se koriste vibracijska sita i filtracijske centrifuge, a za fino filtriranje se koriste filter preše, centrifugalni separatori i kontinuirani filtri. Kapacitet filtracije je

proporcionalan veličini filtracijske površine i brzini filtracije. Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filterskom sredstvu. Brzina filtracije se može povećati dodatkom pomoćnog filtracijskog sredstva (Dimić, 2005).

Odvajanje mehaničkih nečistoća centrifugalnim separatorom

Rade na principu taloženja. Centrifugalna sila pospješuje brzinu taloženja odnosno brzinu odvajanja čvrstih djelića. Separatorima se postiže najbrže i najfinije odvajanje taloga. Najčešće se upotrebljavaju separatori sa rotorom u obliku bubnja, tanjura i cijevi (Čorbo, 2008).

Prema Pravniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19 sadržaj netopljivih nečistoća u hladno prešanim i djevičanskim uljima dozvoljen je u količini od najviše 0,05 %. Za dobivanje ulja s minimalnom količinom nečistoća idealno je da se prvo provede sedimentacija, zatim dekantiranje, a potom fina filtracija.

2.3.4. Pakiranje i skladištenje biljnih ulja

Jestiva biljna ulja, po pitanju održivosti, su jedni od osjetljivih prehrambenih proizvoda. Tijekom skladištenja pod utjecajem temperature, kisika, svjetlosti i ostalih čimbenika može doći do promjene kvalitete. Ambalažni materijal koji se koristi za pakiranje ulja treba pružiti potpunu zaštitu ulju do trenutka njegove uporabe.

Ambalažni materijal treba zadovoljiti sljedeće uvjete:

- onemogućiti interakciju s proizvodom,
- potpuna zaštita proizvoda,
- otpornost na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine,
- termokemijska otpornost kod prerade i punjenja,
- mogućnost jednostavnog otvaranja i zatvaranja i
- potrošaču pružati potrebne informacije (Dimić i sur., 1999).

Pakiranje je tehnološki proces postavljanja proizvoda u ambalažu, praćeno operacijama pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenata, razlivanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Za pakiranje jestivih ulja koristi se nekoliko vrsta ambalažnih materijala. To su staklo, polimerni i

kombinirani materijali i inox spremnici (Čorbo, 2008). Ambalažni oblici od ovih materijala su staklene boce, boce od polimernih materijala (najčešće PET) i ambalaža tipa Tetra brik. Bez obzira na vrstu i tip ambalaže, osnovni zahtjevi su zdravstvena ispravnost, fizikalno-mehanička, dimenzijska i barijerna svojstva (Đuraković i sur., 2004).

Ambalaža svojim zaštitnim svojstvima, oblikom, dizajnom, grafičkim rješenjima, tekstom deklaracije i logo tipovima značajno utječe na prihvatljivost proizvoda (Vučetin, 2004).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki noćurka s kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje ulja. Tijekom prešanja ispitani su procesni parametri: veličina nastavka za izlazak pogače (8 mm, 10 mm i 12 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C i 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 30 Hz i 40 Hz). Na proizvedenom hladno prešanom ulju noćurka određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode, udio netopljivih nečistoća te je utvrđena sukladnost prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, osušena i neoljuštena sjemenka noćurka od proizvođača OPG Vučemilović. Sjemenke noćurka su pohranjene u ambalažu nepropusnu na vanjske utjecaje i tako čuvane do hladnog prešanja. Hladno prešanje je provedeno na kontinuiranoj pužnoj preši proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. (Srbija) (kapaciteta prerade uljarica 20 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW) **(Slika 15)**. Prešanjem sjemenki noćurka, osim sirovog ulja, dobiven je uljni talog i pogača. Sirovo ulje je skupljeno u staklenke i podvrgnuto taloženju od 21 dan. Postupak prirodnog taloženja je provedeno na tamnom mjestu i pri sobnoj temperaturi. Nakon taloženja, provedena je vakuum filtracija s ciljem uklanjanja preostalih krutih čestica iz sirovog ulja.

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



Slika 15 Kontinuirana pužna preša

Princip rada preše je taj da pužnica preše zahvaća i transportira sjemenke noćurka iz većeg zatvorenog slobodnog prostora u manji pri čemu tlak unutar preše raste i uzrokuje izlazak sirovog ulja **(Slika 16).** Hladnim prešanjem, osim nepročišćenog sirovog ulja, izlazi i nusproizvod prešanja-pogača **(Slika 17)**. Masa polazne sirovine po uzorku je 1 kg, koja je kontinuirano dodavana kako bi se spriječio prazan hod preše, a samim time i začepljenje glave preše. Tijekom rada preše ispitivani su i mijenjani sljedeći procesni parametri: veličina nastavka za izlazak pogače (8 mm, 10 mm i 12 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C i 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 30 Hz i 40 Hz).



Slika 16 Izlazak sirovog nepročišćenog ulja noćurka



Slika 17 Izlazak pogače tijekom prešanja

Nakon procesa taloženja kojem je podvrgnuto sirovo ulje noćurka u trajanju 21 dan slijedi proces vakuum filtracije. Proces vakuum filtracije se provodi pomoću Buchnerovog lijevka koji je postavljen na bocu za odsisavanje **(Slika 18)**. Na lijevku zaostaju nečistoće iz ulja, a pročišćeno ulje odlazi u bocu za odsisavanje. Vakuum filtracijom dobiva se finalno, hladno prešano ulje sjemenki noćurka.



Slika 18 Vakuum filtracija sirovog ulja sjemenki noćurka

3.2.2. Metode rada

3.2.2.1. Određivanje udjela vlage u sjemenkama i pogači

Standardnom metodom (ISO 665:1991) provodi se određivanje vode u sjemenu uljarica u sušioniku pri temperaturi 103 ±2 °C (Slika 19). Kod pripreme sjemena srednje veličine uzorak se melje u mlinu do veličine od 2 mm. Sitno sjeme (lan, repica) kao i sjemenke noćurka se analizira bez prethodnog postupka mljevenja. Uzorak se stavi u posudicu bez poklopca u zagrijani sušionik. Nakon 2 sata sušenja, posudica se zatvori i s poklopcem se stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Kada se ohladi uzorak se izvaže te ponovo stavlja u sušionik na jedan sat. Sušenje se ponavlja do konstantne mase, odnosno dok razlika između dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005 g. Udio vode u sjemenkama izražava se u postotcima, a izračunava se po formuli :

$$\% \text{ vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} x\ 100$$

m_0- masa prazne posudice, u gramima;

m_1 - masa posudice s uzorkom prije sušenja, u gramima;

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja, u gramima.

Kao rezultat se uzima srednja vrijednost dva paralelna određivanja.



Slika 19 Sušionik



Slika 20 Posudice u kojima se nalaze uzorci pogače

3.2.2.2. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama i udio ulja u pogači jedan je od osnovnih parametara za procjenu iskorištenja ulja tijekom prešanja. Za određivanje udjela ulja koriste se metode propisane nacionalnim ili međunarodnim normama. U ovom radu korištena metoda ekstrakcije ulja po Soxhletu.

Aparatura za ekstrakciju ulja **(Slika 21)** sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu postavlja se ekstraktor sa tuljkom u kojem se nalazi 5 g , prethodno izvaganog, uzorka. Uzorak se zatvori vatom, stavi u ekstraktor koji se spoji s hladilom i tikvicom, ulije se oko 150 mL organskog otapala petroletera i započinje kontinuirana ekstrakcija do iscrpljenja pripremljenog uzorka. Tikvica se zagrijava na vodenoj kupelji, pare otapala odlaze u hladilo, hlade se i slijevaju se u ekstraktor i otapalo u dodiru s uzorkom ekstrahira ulje. Ekstrakcija traje od 3-6 sati ovisno od uzorka koji se analizira. Kako bismo bili sigurni da je ekstrakcija završena, pomoću staklenog štapića se uzme par kapi otapala iz ekstraktora i prenese na filter papir. Ako na filter papiru ne zaostaje masna mrlja, ekstrakcija je završena. Nakon završetka ekstrakcije, tuljak se izvadi, otapalo predestilira, a tikvica s uljem se suši 1 sat u sušioniku na 105 °C, zatim hladi i važe.

Udio ulja se izračunava po formuli:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(\text{a} - \text{b})\text{x}100}{\text{c}} \; [\,\%\,]$$

a = masa tikvice sa uljem, u gramima;

b = masa prazne tikvice, u gramima;

c = masa ispitivanog uzorka, u gramima.



Slika 21 Aparatura po Soxhletu za određivanje udjela ulja

3.2.2.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Ukazuje na svježinu odnosno užeglost masti ili ulja. Čuvanjem masti i ulja pod utjecajem prooksidanasa (kisik iz zraka, tagovi metala, svjetlost) dolazi do vezanja kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina, te na ta taj načini nastaju peroksidi, odnosno hidroperoksidi. Hidroperoksidi su primarni produkti oksidacijskog kvarenja, a sekundarni produkti nastaju razgradnjom hidroperoksida, a to su aldehidi, ketoni, alkoholi i kiseline. Upravo su oni odgovorni za neugodni užegnuti miris i okus masti i ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše korištenih kemijskih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije masti i ulja. Peroksidni broj ispitivanog ulja noćurka određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2007). Standardna metoda određivanja peroksidnog broja zasniva se na principu

otapanja ulja u smjesi ledene octene kiseline **(Slika 22)** i kloroforma uz dodatak otopine kalijevog jodida. Tada se rukom mućka točno jednu minute i zatim se razrijedi prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, te se dodaje škrob kao indikator. Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine kalij jodida koji se zatim određuje titracijom sa natrij-tiosulfatom. Na isti način provede se slijepi pokus, ali bez ulja. Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja.

Vrijednost peroksidnog broja izračunava se prema jednadžbi:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(V_1 - V_0)x\ c}{m}\ x\ 500\ [mmolO_2/kg]$$

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

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

m = masa uzorka ulja, u gramima.



Slika 22 Automatski dispenzor s ledenom octenom kiselinom

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Slobodne masne kiseline povećavaju kiselost ulja, a nastaju kao rezultat hidrolize triacilglicerola u prisustvu vode i lipolitičkih enzima. Udio slobodnih masnih kiselina u masti ili ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja u uvjetima skladištenja. Njihov udio se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak oleinske kiseline.

Nastale slobodne masne kiseline u ispitivanom proizvedenom ulju noćurka određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 660:1996). Temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida. Rezultat se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

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

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

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

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

m = masa uzorka ulja za ispitivanje, u gramima.

Određivanje vlage u ulju

Količina vlage i hlapljivih tvari je važan pokazatelj kvalitete ulja. Prisustvo vlage kod sirovih ulja smatra se „nečistoćom“. Prisustvo vlage može dovesti do hidrolitičkih promjena što rezultira porastom kiselosti ulja, odnosno povećava se udio slobodnih masnih kiselina. Osim povećanja kiselosti, veća količina vlage u ulju, može dovesti do zamućenja ulja što smanjuje estetsku vrijednost ulja.

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

Udio vlage u ulju izračunava se prema formuli:

$$\%\ \text{vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}\ x\ 100$$

m_0 = masa staklene posudice, u gramima;

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

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



Slika 23 Staklene čašice za određivanje vlage u ulju

Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju, većim dijelom, mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarica). Isto tako, u uljima i mastima mogu se naći razni ugljikohidrati, smole, tvari s duškom, kalcijevi sapuni, oksidirane masne kiseline, hidroksi masne kiseline i njihovi gliceridi. Ne otapaju se u organskim spojevima kao što se otapaju trigliceridi (masti i ulja). Netopljive nečistoće u ulju određivane su primjenom standardne metode ISO 663/1992. Metoda se provodi tako da se najprije stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje osuši u sušioniku pri 103 °C u trajanju 30 minuta zatim ohladi i izvaže. Ulje se tretira s organskim otapalom petroleterom. Dobivena otopina odstajala je 20 - 30 minuta na 20 °C, a zatim se filtrira uz pomoć vakuuma kroz stakleni lijevak **(Slika 24).** Zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća u ulju izračunava se prema formuli:

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

m_0 = masa uzorka, u gramima;

m_1 = masa osušenog filtar – lijevka, u gramima;

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



Slika 24 Proces filtracije uz pomoć vakuuma

3.2.2.4. Određivanje karakteristika za identifikaciju ulja

Određivanje jodnog broja

Jodni broj ukazuje na nezasićenost masti ili ulja, odnosno ukazuje na prisustvo nezasićenih dvostrukih veza masnih kiselina u molekuli triacilglicerola. Jodni broj je količina joda u gramima koja se veže na 100 g ulja ili masti (g/100g). Princip metode određivanja jodnog broja zasniva se na vezanju joda na dvostruke veze masne kiseline, te iz njegove vrijednosti dobiva se uvid u stupanj nezasićenosti ulja ili masti. Veća vrijednost jodnog broja predstavlja prisutnost više nezasićenih masnih kiselina. Na ulje se djeluje smjesom halogena, a nakon adicije se višak halogena određuje titracijom sa natrij tiosulfatom.

Metoda se provodi tako da se uzorak ulja otopi u kloroformu, zatim se dodaje otopina jodnog monobromida, sve se dobro promućka, zatvori se staklenim čepom i ostavi da stoji na tamnom mjestu 30 minuta. Zatim se dodaje kalijev jodid i prethodno prokuhana i ohlađena destilirana

voda, te se titrira otopinom natrij tiosulfata do svjetlo žute boje, nakon čega se uzorku dodaje otopina škroba i titrira se do nestanka plave boje. Slijepa proba radi se na isti način, ali bez uzorka ulja.

Izračunavanje jodnog broja:

$$\text{Jodni broj} = \frac{(V_0 - V_1)\text{x } 0{,}01269}{\text{c}} \text{ x } 100 \text{ [g/100g]}$$

V_0 – volumen utrošene 0,1 M otopine natrij-tiosulfata za titraciju slijepe probe, u mililitrima;

V_1 – volumen utrošene 0,1 M otopine natrij-tiosulfata za titraciju uzorka, u mililitrima;

c – masa ispitivanog uzorka, u gramima.

Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti. Vrijednost saponifikacijskog broja je konstanta koja je karakteristična za pojedina ulja ili masti i ovisi o molekulskim masama masnih kiselina koje ulaze u sastav masti. Vrijednost saponifikacijkog broja je veća ukoliko je molekulska masa manja i obrnuto. Na sadržaj saponifikacijskog broja utječe i sadržaj neosopunjivih tvari, odnosno dodanih stranih primjesa.

U tikvicu je odvagano 2 g ulja, dodano 25 mL 0,5 M kalij hidroksida (KOH), te stavljeno nekoliko staklenih kuglica za vrenje i zagrijavano na vodenoj kupelji oko pola sata **(Slika 25)**. Nakon završene saponifikacije u vruću otopinu je dodano nekoliko kapi 1 %-tnog fenolftaleina i višak kalijevog hidroksida titriran je 0,5 M klorovodičnom kiselinom (HCl) do nestanka crvene boje.

Izračunavanje saponifikacijskog broja:

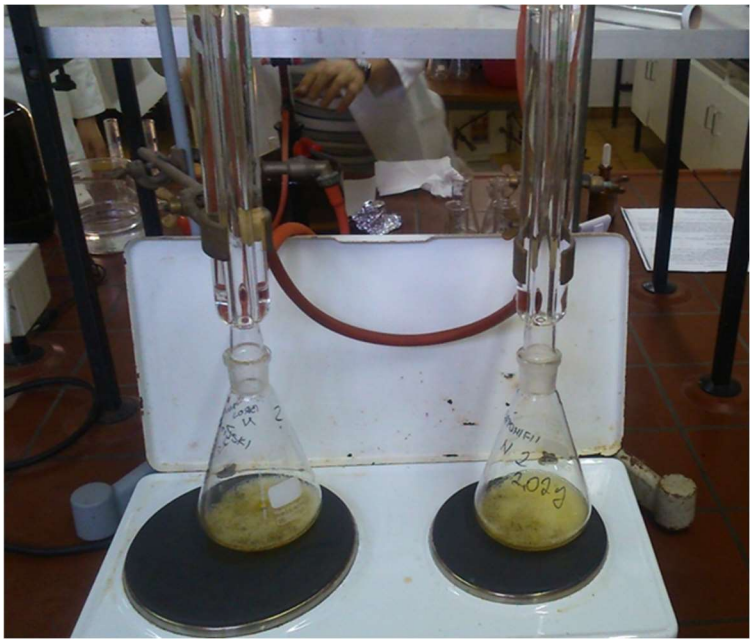
$$\text{Saponifikacijski broj} = \frac{(\text{V}_0 - \text{V}_1)\text{ x } 28{,}1}{\text{m}}$$

V_0 – volumen 0,5 M otopine HCl utrošeni za titraciju slijepe probe, u mililitrima;

V_1 - volumen 0,5 M otopine HCl utrošeni za titraciju uzorka, u mililitrima;

m – masa uzorka, u gramima.

1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH.



Slika 25 Proces saponifikacije ulja uz zagrijavanje

4. REZULTATI

PARAMETRI KVALITETE SJEMENKI NOĆURKA

Udio ulja u sjemenkama noćurka je 21,50 %, a udio vlage je 6,90 %.

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA

Tablica 3 Utjecaj veličine nastavka glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja noćurka

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak N (mm)	Temp. glave preše (°C)	Frekv. el. motora (Hz)	Vrijeme prešanja (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
12	90	30	3,42	60	34	30	929,28	21,15	5,91
10	90	30	3,49	65	36	35	848,23	19,74	5,95
8	90	30	3,41	96	39	69	889,47	16,44	5,87
12	100	30	4	78	41	57	917,77	18,76	5,87
10	100	30	3,33	94	39	67	914,38	17,29	5,84
8	100	30	4,29	137	42	105	938,58	14	5,72
12	110	30	3,32	75	43	53	923,52	18,53	5,32
10	110	30	3,33	96	44	72	896,21	15,73	6,45
8	110	30	5	140	45	110	888,3	12,46	5,85

N = veličina otvora glave preše, definira promjer pogače, u mm; T = temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, u °C; F = frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše, u Hz.

Tablica 4 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja noćurka

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak N (mm)	Temp. glave preše (°C)	Frekv. el. motora (Hz)	Vrijeme prešanja (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
12	90	30	3,42	60	34	30	929,28	21,15	5,91
12	100	30	4	78	41	57	917,77	18,76	5,87
12	110	30	3,32	75	43	53	923,52	18,53	5,32
10	90	30	3,49	65	36	35	848,23	19,74	5,95
10	100	30	3,33	94	39	67	914,38	17,29	5,84
10	110	30	3,33	96	44	72	896,21	15,73	6,45
8	90	30	3,41	96	39	69	889,47	16,44	5,87
8	100	30	4,29	137	42	105	938,58	14	5,72
8	110	30	5	140	45	110	888,3	12,46	5,85

Tablica 5 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja noćurka

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Nastavak N (mm)	Temp. glave preše (°C)	Frekv. el. motora (Hz)	Vrijeme prešanja (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
12	90	30	3,42	60	34	30	929,28	21,15	5,91
12	100	30	4	78	41	57	917,77	18,76	5,87
12	100	25	3,38	82	41	58	876,5	16,56	5,93
12	110	30	3,32	75	43	53	923,52	18,53	5,32
12	110	25	2,47	81	45	58	442,83	12,95	6,1
10	90	30	3,49	65	36	35	848,23	19,74	5,95
10	100	30	3,33	94	39	67	914,38	17,29	5,84
10	110	30	3,33	96	44	72	896,21	15,73	6,45
8	90	30	3,41	96	39	69	889,47	16,44	5,87
8	90	40	2,31	40	39	20	960,48	16,56	5,88
8	100	30	4,29	137	42	105	938,58	14	5,72
8	100	40	3,1	75	41	50	923,47	18,84	5,76
8	110	30	5	140	45	110	888,3	12,46	5,85
8	110	40	2,47	96	46	67	888,19	16,61	5,51

Tablica 6 Utjecaj vrste pužnice (dubina navoja) tijekom prešanja sjemenki na iskorištenje hladno prešanog ulja noćurka

	Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
Vrsta pužnice	Nastavak N (mm)	Temp. glave preše (°C)	Frekv. el. motora (Hz)	Vrijeme prešanja (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
Pužnica 1 (10 mm)	12	110	30	3,32	75	43	53	923,52	18,53	5,32
Pužnica 2 (5 mm)	12	110	30	6,26	170	45	132	829	10,67	5,92
Pužnica 1 (10 mm)	10	110	30	3,33	96	44	72	896,21	15,73	6,45
Pužnica 2 (5 mm)	10	110	30	5,57	162	43	122	857,42	11,53	6,04
Pužnica 2 (5 mm)	10	110	40	4,3	130	45	90	783	14,39	5,73

Tablica 7 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja noćurka

PARAMETRI KVALITETE	Ulje noćurka	Pravilnik (NN 11/19)
Peroksidni broj (Pbr), mmmolO_2/kg	3,40	max. 7
Slobodne masne kiseline (SMK), %	2,03	max. 2
Udio vlage i isparljivih tvari, %	0,074	max. 0,4
Udio netopljivih nečistoća, %	0,54	max. 0,05

Tablica 8 Rezultati određivanja karakteristika za identifikaciju ulja noćurka

	Hladno prešano ulje noćurka
Jodni broj (g I_2/100g)	141,07
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	198,16

5. RASPRAVA

5.1. ISPITIVANJE UTJECAJA PARAMETARA PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE I OSNOVNE PARAMETRE KVALITETE ULJA NOĆURKA

U eksperimentalnom dijelu rada, prije procesa hladnog prešanja, određen je udio ulja u sjemenkama noćurka, standardnom metodom u dva ponavljanja, izražen kao srednja vrijednost te je iznosio 21,50 %. Isto tako, izračunat je udio vlage u sjemenkama noćurka, standardom metodom, koja je iznosila 6,90 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenki noćurka laboratorijskom kontinuiranom pužnom prešom na iskorištenje ulja prikazani su u **Tablicama 3-5**. Tijekom prešanja ispitali su se procesni parametri: veličina nastavka za izlaz pogače (8 mm, 10 mm, 12 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (25 Hz, 30 Hz i 40 Hz) koja regulira brzinu pužnice tijekom hladnog prešanja sjemenki noćurka.

U **Tablici 3** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja veličine nastavka glave preše za izlaz pogače (8 mm, 10 mm, 12 mm), pri konstantnoj temperaturi glave grijača preše T= 90 °C i frekvencije elektromotora F= 30 Hz na iskorištenje ulja . Postupak hladnog prešanja proveden je s polaznom masom pojedinog uzorka od 1 kilograma sjemenki noćurka. Prešanjem sjemenki noćurka kod uvjeta N= 8 mm (T= 90 °C i F= 30 Hz) dobiven je volumen sirovog ulja 96 mL, temperature 39 °C. Budući da proizvedeno sirovo ulje sadrži netopljive nečistoće iz sjemenki, one se moraju ukloniti kako bi se dobio finalni proizvod. Proces taloženja (sedimentacija) je proveden u trajanju od 21 dan, nakon čega je provedena vakuum filtracija i dobiveno je 69 mL finalnog ulja (hladno prešano ulje noćurka). Utvrđen je i udio ulja zaostalog u pogači, nusprodukutu prešanja, koji je iznosio 16,44 %, te udio vode od 5,87 %. Primjenom većih promjera nastavaka glave preše za izlaz pogače N= 10 mm i N= 12 mm (T= 90 °C i F= 30 Hz) dobiveno je manje sirovog ulja, te više zaostalog ulja u pogači.

Ispitivanje utjecaja veličine nastavka glave preše za izlaz pogače (8 mm, 10 mm, 12 mm), pri frekvenciji elektromotora F= 30 Hz, provedeno je i kod parametra veće temperature T= 100 °C i T= 110 °C. Primjenom nastavka glave preše za izlaz pogače promjera N= 12 mm, T= 100 °C i F= 30 Hz dobiveno je 78 mL sirovog ulja, temperature 41 °C. Nakon taloženja 21 dan, dobiveno je 57 mL finalnog, hladno prešanog ulja noćurka. Daljnjom analizom utvrđen je udio ulja zaostalog u pogači koji iznosi 18,76 %, te udio vode od 5,87 %. Primjenom promjera nastavka

N= 10 mm (T= 100 ˚C i F= 30 Hz) dobiveno je 16 mL sirovog ulja više (94 mL) nego kod N= 12 mm, te je temperatura bila manja 39 ˚C. Nakon provedenog taloženja od 21 dan, dobiveno je 67 mL finalnog ulja odnosno 10 mL više od prethodnog mjerenja. Udio zaostalog ulja u pogači iznosi 17, 29 %, a udio vode 5, 84 %. Primjenom nastavka glave preše za izlaz pogače najmanjeg promjera N= 8 mm (T= 100 ˚C i F= 30 Hz) dobiveno je 137 mL sirovog ulja, odnosno 46 mL više ulja od prethodnog mjerenja (N= 10 mm), te je i temperatura na izlazu viša, a iznosi 42 ˚C. Procesom taloženja i vakuum filtracije, dobiveno je 105 mL finalnog ulja što je znatno više od prethodnog mjerenja (za 38 mL), određen je udio zaostalog ulja u pogači od 14,00 % i udio vode 5,72 %.

Povećanjem temperature na 110 °C, nepromijenjene frekvencije (F= 30 Hz), povećava se količina dobivenog ulja za sva tri nastavka (8 mm, 10 mm, 12 mm). Sukladno s prethodnim rezultatima, najmanje ulja se dobije primjenom nastavka najvećeg promjera (N= 12 mm), a najviše ulja dobije se primjenom nastavka najmanjeg promjera (N= 8 mm). Također, najviše ulja zaostalog u pogači je kod prešanja s nastavkom najvećeg promjera (N= 12 mm), a najmanje kod nastavka (N= 8 mm). Zaključujemo, iz navedenih rezultata, da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje ulja kod proizvodnje hladno prešanog ulja noćurka. Osim toga, uočeno je da se primjenom nastavka najmanjeg promjera (N= 8 mm), dobiva manja masa pogače. Rac (1964.) ističe da debljina pogače utječe na radni tlak u preši, tj. što je veličina otvora na glavi preše manja, to je radni tlak veći.

Moslavac i sur. (2016.) u svojim studijima utvrdili su da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje hladno prešanog ulja maka. Jokić i sur. (2014.) utvrdili su isto na hladno prešanom orahovom ulju. Također su Moslavac i sur. (2017.) u svojim studijama zaključili da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje proizvodnje ulja koštice buče primjenom kontinurane pužne preše.

Utjecaj temperature grijača glave preše (90 °C, 100 °C, 110 °C) kod prešanja sjemenke noćurka na iskorištenje proizvedenog ulja prikazan je u **Tablici 4**. U ovom ispitivanju frekvencija elektromotora je bila konstantna (F= 30 Hz). Prešanjem noćurka na temperaturi grijača glave preše od 90 °C pri N= 12 mm i F= 30 Hz dobiveno je 60 mL sirovog ulja, temperature 34 °C. Sirovo ulje sadrži netopljive nečistoće koje je potrebno ukloniti. Taloženjem u trajanju 21 dan i procesom vakuum filtracije, nečistoće su uklonjene iz ulja te je dobiveno 30 mL finalnog ulja (hladno prešanog). U dobivenoj pogači udio zaostalog ulja je 21,15 % i udio vode od 5,91 %.

Povećanjem temperature grijača glave preše s 90 °C na 100 °C dobiveno je 78 mL sirovog ulja, što je za 18 mL više nego kod T= 90 °C. Nakon taloženja i vakuum filtracije dobiveno je 57 mL finalnog ulja (27 mL više nego kod T= 90 °C), temperature 41 °C. Udio ulja zaostalog u pogači je 18,76 %, a udio vode je 5,87 %. Daljnjim povećanjem temperature grijača glave preše na 110 °C dobiveno je nešto manje sirovog ulja nego u prethodnom mjerenju, odnosno dobiveno je 75 mL sirovog ulja, temperature 43 °C. Nakon procesa taloženja i vakuum filtracije, dobiveno je 53 mL finalnog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači je 18,5 %, a udio vode je 5,32 %.

Ova vrsta ispitivanja primijenjena je i kod manjih veličina otvora glave preše (N= 10 mm, N= 8 mm) pri istoj frekvenciji od 30 Hz. Primjenom nastavka za izlaz pogače 10 mm i frekvencije elektromotora od 30 Hz pri temperaturi grijača glave preše za izlaz pogače 100 °C dobiveno je 94 mL sirovog ulja te 67 mL finalnog hladno prešanog ulja. Udio zaostalog ulja u pogači je 17, 29 %, a udio vode je 5,84 %. Promjenom nastavka za izlaz pogače s 10 mm na 8 mm, pri T= 100 °C i F= 30 Hz dobiveno je 137 mL sirovog ulja te 105 mL finalnog hladno prešanog ulja. Udio ulja u pogači je 14,00 %, a udio vode je 5,72 %. Povećanjem temperature grijača glave preše s 100 °C na 110 °C pri procesnim parametrima N= 8 mm, N= 10 mm i F= 30 Hz, povećava se količina dobivenog sirovog i finalnog hladno prešanog ulja. Također, iz rezultata je vidljivo kako se smanjuje udio zaostalog ulja u pogači.

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. Osim toga, dolaze do zaključka kako porastom temperature glave preše dolazi do povećanja volumena sirovog ulja kao i njegove temperature, nadalje, veća je količina proizvedenog hladno prešanog ulja maka te se postepeno smanjuje udio ulja u pogači.

Također, Martinez i sur. (2013.) u svojoj studiji objašnjava kako se porastom temperature, povećava se procesni tlak te smanjuje viskozitet ulja što rezultira većim iskorištenjem ulja tijekom prešanja.

U **Tablici 5** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora, tj. brzine pužnice (25 Hz, 30 Hz, 40 Hz) tijekom prešanja na iskorištenje ulja noćurka. Ispitivan je utjecaj frekvencije elektromotora od 25 Hz i 30 Hz pri konstantnoj temperaturi grijača glave preše 100 °C i konstantnoj veličini nastavka za izlaz pogače 12 mm. Prešanjem sjemenki noćurka brzinom pužnice 25 Hz dobiveno je 82 mL sirovog ulje, temperature 41 °C. Nakon provedenog procesa

taloženja u trajanju 21 dan i vakuum filtracije, dobiveno je 58 mL finalnog, hladno prešanog ulja noćurka. Udio ulja u pogači je 16,56 %, a udio vode je 5,93 %. Povećanjem brzine pužnice s 25 Hz na 30 Hz (T= 100 °C, N= 12 mm), dobiveno je manje sirovog ulja (87 mL) i manje finalnog ulja (57 mL). Udio ulja u pogači je 18,76 %, a udio vode je 5,87 %. Također se povećao udio ulja zaostalog u pogači.

Povećanjem temperature grijača glave preše s 100 °C na 110 °C, frekvencije elektromotora 25 Hz i nastavka preše od 12 mm, dobiveno je 81 mL sirovog ulje, temperature 45 °C te 58 mL finalnog ulja. Udio ulja u pogači je 12,95 % i udio vode je 6,10 %. Povećanjem brzine pužnice s 25 Hz na 30 Hz (T= 110 °C, N= 12 mm) dobiveno je 6 mL manje sirovog ulja (75 mL) od prethodnog mjerenja, te 5 mL manje finalnog ulja (53 mL). Udio zaostalog ulja u pogači je 18, 53 % i udio vode je 5,32 %.

Ispitivan je utjecaj frekvencije elektromotora od 30 Hz i 40 Hz kod konstantne temperature grijača glave preše 100 °C i konstantnoj veličini nastavka za izlaz pogače 8 mm. Prešanjem sjemenki noćurka brzinom pužnice 30 Hz dobiveno je 137 mL sirovog ulja, temperature 42 °C. Nakon uklanjanja netopljivih nečistoće procesom taloženja (21 dan) i vakuum filtracije, dobiveno je 105 mL finalnog, hladno prešanog ulja. Udio ulja zaostalog u pogači je 14,00 %, a udio vode je 5,72 %. Povećanjem frekvencije elektromotora na 40 Hz dobiveno je manje sirovog i finalnog ulja, tj. 75 mL sirovog ulja i 50 mL finalnog ulja. Udio ulja u pogači 18,84 %, a udio vode je 5,76 %.

Povećanjem temperature grijača glave preše s 100 °C na 110 °C, frekvencije elektromotora 30 Hz i nastavka preše od 8 mm, dobiveno je 140 mL sirovog ulje, temperature 45 °C te 110 mL finalnog ulja. Udio ulja u pogači je 12,46 % i udio vode je 5,85 %. Povećanjem brzine pužnice s 30 Hz na 40 Hz (T= 110 °C, N= 8 mm) dobiveno je 44 mL manje sirovog ulja (96 mL) od prethodnog mjerenja, te 43 mL manje finalnog ulja (67 mL). Udio zaostalog ulja u pogači je 16,61 % i udio vode je 5,51 %.

Ispitivanje je provedeno i na T= 90 °C (N= 8 mm, F= 30 Hz i 40 Hz). Iz dobivenih rezultata, može se zaključiti da se povećanjem frekvencije elektromotora, smanjuje količina dobivenog sirovog i finalnog ulja. Osim toga, povećava se količina zaostalog ulja u pogači. Frekvencija elektromotora utječe na iskorištenje ulja što su utvrdili Kartika i sur. (2010.) te ističu da se pri

manjoj vrijednosti frekvencije dobije više ulja jer se stvaraju veći tlakovi što pridonosi boljem cijeđenju ulja iz uljarice.

Moslavac i sur. (2019.) na primjeru proizvodnje hladno prešanog ulja konoplje utvrđuju da se primjenom manje frekvencije elektromotora, materijal unutar preše duže se zadržava, a rezultat toga je veća dobivena količina hladno prešanog ulja konoplje.

Utjecaj vrste pužnice (dubine navoja) tijekom prešanja na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja noćurka prikazan je u **Tablici 6**. Primjenom pužnice 1 (dubina navoja 10 mm), pri konstantnim procesnim parametrima (N= 12 mm, T= 110 °C, F= 30 Hz), dobiveno je 75 mL sirovog ulja, 53 mL finalnog ulja te je udio ulja u pogači 18,53 %. Primjenom pužnice 2 (dubina navoja 5 mm), pri konstantnim procesnim parametrima (N= 12 mm, T= 110 °C, F= 30 Hz), dobiveno je 170 mL sirovog ulja, 132 mL finalnog ulja te je udio ulja u pogači 10,67 %.

Ova vrsta ispitivanja primijenjena je i kod manje veličine otvora glave preše (N= 10 mm). Primjenom pužnice 1 (dubina navoja 10 mm), pri konstantnim procesnim parametrima (N= 10 mm, T= 110 °C, F= 30 Hz), dobiveno je 96 mL sirovog ulja, 72 mL finalnog ulja te je udio ulja u pogači 15,73 %. Primjenom pužnice 2 (dubina navoja 5 mm), pri konstantnim procesnim parametrima (N= 10 mm, T= 110 °C, F= 30 Hz), dobiveno je 162 mL sirovog ulja, 122 mL finalnog ulja te je udio ulja u pogači 11,53 %.

Iz dobivenih rezultata zaključujemo kako vrsta pužnice (dubina navoja) ima utjecaj na iskorištenje ulja. Primjenom pužnice 2 s manjom dubinom navoja (5 mm) dobije se više sirovog, ali i hladno prešanog ulja noćurka. Također, masa pogače se smanjuje te je manji udio zaostalog ulja u pogači.

Hladno prešano ulje noćurka, proizvedeno tijekom ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja, pomiješano je te su određeni osnovni parametri kvalitete ulja, a rezultati uspoređeni s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Osnovni parametri kvalitete ulja prikazani su u **Tablici 7**. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja noćurka pokazuju da je ulje dobre kvalitete. Međutim, udio netopljivih nečistoća u ulju je veći (0,54 %) od propisane vrijednosti Pravilnikom (max. 0,05 %), stoga je potrebno provesti taloženje (sedimentaciju) sirovog ulja duže od 21 dana.

5.2. ODREĐIVANJE KARAKTERISTIKA ZA IDENTIFIKACIJU ULJA (JODNI I SAPONIFIKACIJSKI BROJ)

Na uzorku proizvedenog hladno prešanog ulja noćurka dobivenog kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja, ispitivane su kemijske karakteristike ulja (jodni broj i saponifikacijski broj) potrebne za njegovu identifikaciju. Vrijednost jodnog broja izračunata je iz formule i dobiveno je 141,07 (g I_2 /100g). Vrijednost saponifikacijskog broja izračunata je iz formule, te je dobiven iznos 198,16 (mg KOH/g ulja) **(Tablica 8).**

6. ZAKLJUČCI

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

1. Udio ulja u sjemenkama noćurka je 21,50%, a udio vode je 6,90%.
2. Veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora i vrsta pužnice (dubina navoja) imaju utjecaj na iskorištenje hladno prešanog ulja noćurka.
3. Primjenom manjeg promjera (veličine) otvora glave preše dobiven je veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja noćurka i manji udio zaostalog ulja u pogači (nusproizvodu prešanja) zbog većeg procesnog tlaka koji nastaje u preši.
4. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja, pri temperaturi 110 °C dobije se veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja noćurka, te manji udio zaostalog ulja u pogači u odnosu na temperature zagrijavanja glave preše od 100 °C i 90 °C. Važno je napomenuti da sirovo ulje pri izlazu iz preše ne smije preći 50 °C kako bi ulje bilo kategorizirano kao hladno prešano ulje.
5. Primjena niže vrijednosti frekvencije elektromotora (brzina pužnice), pokazuje veće iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja noćurka.
6. Prešanjem sjemenki noćurka kod frekvencije elektromotora 25 Hz dobivena je najveća količina finalnog ulja, a primjenom frekvencije elektromotora 40 Hz, dobivena najmanja količina finalnog ulja. Također, najmanji udio zaostalog ulja u pogači je dobiven prešanjem sjemenki kod frekvencije elektromotora 25 Hz.
7. Vrsta pužnice odnosno dubina navoja utječe na iskorištenje ulja. Korištenjem pužnice 2 (5 mm) dobiveno je više sirovog i finalnog hladno prešanog ulja, te manji udio zaostalog ulja u pogači.
8. Najveće iskorištenje ulja kod prešanja sjemenki noćurka dobiveno je primjenom pužnice 2 (5 mm) te procesnih parametara: nastavak za izlaz pogače 12 mm, temperatura zagrijavanja glave preše 110 °C i frekvencija elektromotora 30 Hz.
9. Proizvedeno hladno prešano ulje sjemenki noćurka je dobre kvalitete, vrijednost peroksidnog broja (Pbr), slobodnih masnih kiselina (SMK) i udio vode u skladu s

Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), dok udio netopljivih nečistoća odstupa od maksimalno dopuštene vrijednosti propisane Pravilnikom.

7. LITERATURA

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

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, str. 125-131, 161-165, 2008.

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

Deuel HJ: The Lipids. Interscience publishers, New York, str. 10, 1951.

Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja. Tehnološki fakultet, Novi Sad, str. 32-33, 2000.

Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet, Novi Sad, str. 102-105, 2005.

Dimić E, Turkulov J, Pap J: Nutritive value enhancing of edible nonrefined sunflower oil 7th Symposium: Vitamins and additives in the nutrition of man and animal, Procceeding, pp. 465-468, Jena/Thüringen, 1999.

Đuraković V, Babić P, Roganović R, Nedović S: Komparativna analiza troškova proizvodnje ambalaže za jestivo ulje 1/11 PVC-Tetra brik-Pet, Uljarstvo, vol.35, br. 3-4, 2004.

Grlić Lj: Enciklopedija samoniklog jestivog bilja, August Cesarec, Zagreb, str. 221, 1986.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine netopljivih nečistoća. HRN EN ISO 663:1992.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje vode u sjemenu. HRN EN ISO 665:1991.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje kiselinskog broja i kiselosti. HRN EN ISO: 660: 1996.

Hrvatski zavod za norme: Životinjske i biljne masti i ulja – Određivanje peroksidnog broja, Jodometrijsko određivanje točke završetka. HRN EN ISO: 3960: 2010.

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

Karlson P: Biokemija. Školska knjiga, Zagreb, str. 206, 1993.

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

Lunn J, Theobald HE: The health effects of dietary unsaturated fatty acids, str.183, 2006

Maleš Ž, Đeraković J: Pupoljka (Oenothera biennis L)- botanički podatci, kemijski sastav, i uporaba. Stručni rad. Farmaceutski glasnik, str. 1-5, 1999.

Mandić ML: Znanost o prehrani. Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2007.

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.

Moslavac T: Tehnologija ulja i masti. Interna skripta. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

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

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

Moslavac T, Jokić S, Šubarić D, 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.

O'Brien RD: Fats and Oils: Formulating and Processing for Application. CRC Press, Washington, 2004.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet, Novi Sad, str. 72 1980.

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

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

Rade D, Škevin D: Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani. Popularni stručni članci iz područja PBN – a, Prehrambeno – biotehnološki fakultet Zagreb, 2004.

Swern D: Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu. Nakladni zavod Znanje, Zagreb 1972.

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.

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

Web 1: https://www.agroportal.hr/ljekovite-biljke/28134 [pristupljeno, 20.8.2020.]

Web 2: https://www.google.com/search?q=no%C4%87urak&sxsrf=ALeKk039JOh4odNU5H6Skrj5tb62iF8opQ:1602164527647&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiIz6r8j6XsAhWElosKHY3rBqUQ_AUoAXoECBkQAw&biw=1920&bih=937#imgrc=hfdP_IxPe6g87M [pristupljeno 22.8.2020.]