

# Utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki maka na iskorištenje i kvalitetu ulja

---

Žuljević, Romana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:109:059345>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Romana Žuljević**

**Utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja sjemenki maka na  
iskorištenje i kvalitetu ulja**

DIPLOMSKI RAD

OSIJEK, srpanj 2015.

Zahvaljujem od srca mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na pomoći u odabiru teme rada i izradi eksperimentalnog djela rada, kao i samom pisanju diplomskog rada.

Posebno i veliko hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje i bili velika podrška tijekom studija.

## 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 IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 23. lipnja 2015.  
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

### UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA SJEMENKI MAKI NA ISKORIŠTENJE I KVALITETU ULJA

*Romana Žuljević, 216 – DI*

**Sažetak:** U ovom radu istraživano je utjecaj procesnih parametara prešanja maka na efikasnost proizvodnje hladno prešanog makovog ulja te njegovu kvalitetu. Prešanje sjemenki maka provedeno je na laboratorijskoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem maka dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura glave preše, brzina pužnice, te nastavak za izlaz pogače. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje dobivenog sirovog ulja te filtriranje. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: preoksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja provedeno je ispitivanje udjela ulja u pogači metodom po Soxhlet-u. Primjenom nastavka za izlaz pogače promjera 5 mm, frekvencije elektromotora 20 Hz i temperature zagrijavanja glave preše 100 °C dobiven je veći volumen sirovog i finalnog makovog ulja, niži udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše.

**Ključne riječi:** makovo ulje, pužna preša, procesni parametri, iskorištenje, kvaliteta ulja

**Rad sadrži:** 59 stranica  
10 Slika  
4 Tablica  
38 literaturne reference

**Jezik izvornika:** Hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović | Predsjednik   |
| 2. izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac   | član – mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. Vedran Slačanac    | član          |
| 4. izv. prof. dr. sc. Jurislav Babić     | zamjena člana |

**Datum obrane:** 03. 07. 2015.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Department of Food Technologies

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 Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. IX held on 23. Juny 2015.

**Mentor:** *Tihomir Moslavac, PhD, associate prof.*

### THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS COLD PRESSED POPPY SEED ON THE YIELD AND QUALITY OIL

*Romana Žuljević, 216 – DI*

#### Summary:

In this study we have monitored the influence of process parameters on the efficiency of the pressing poppy seed production of cold pressed poppy oil and its quality. Poppy seeds pressing was carried out on laboratory screw press for production of cold pressed vegetable oils. Pressed poppy produced three products: unpurified crude oil, oil sludge and cake. During the pressing process, the process parameters had been changed: the temperature of presses head, frequency and output cake thickness. After the process of pressing, natural sedimentation and filtration were conducted on unpurified crude oil. By using standard methods we determined the parameters of oil quality: peroxide value, free fatty acid, the proportion of insoluble impurities as well as moisture and volatile matter. In order to determine the efficiency of oil production we examined oil share in a cake by using Soxhlet method. After applying the 5 mm press head for cake outcome, 20 Hz electromotor and 100°C heating temperature of press head, the bigger volume of crude and final poppy oil was obtained as well as smaller volume of residual oil in the cake and larger level of press operation.

**Key words:** Poppy seed, screw presses, process parameters, yield, quality oil

**Thesis contains:** 59 pages  
10 Figures  
4 Tables  
38 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. <i>Andrija Pozderović</i> , PhD, associate prof. | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, associate prof.   | supervisor   |
| 3. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, associate prof.    | member       |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> , PhD, associate prof.     | stand-in     |

**Defense date:** 03. 07. 2015.

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

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>3</b>
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. Makovo ulje .....	11
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE.....	13
2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA.....	20
2.3.1. Čišćenje sjemenki.....	22
2.3.2. Ljuštenje sjemenki .....	22
2.3.3. Mljevenje sjemenki .....	23
2.3.4. Kondicioniranje .....	24
2.3.5. Prešanje.....	25
2.3.6. Odvajanje netopljivih nečistoća.....	26
2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA.....	27
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>29</b>
3.1. ZADATAK.....	30
3.2. MATERIJALI I METODE.....	30
3.2.1. Materijali .....	30
3.2.2. Metode rada .....	33
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>44</b>
<b>5. RASPRAVA.....</b>	<b>49</b>
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>53</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>56</b>

## Popis oznaka, kratica i simbola

Abr	Anisidinski broj
F	Frekventni regulator
IV	Jodni broj
N	Nastavak na glavi preše
NN	Netopljive nečistoće
Pbr	Peroksidni broj
SMK	Slobodne masne kiseline
SV	Saponifikacijski broj
T	Temperatura grijača glave preše
TV	Totox broj
$\omega$ - 6	Omega 6 – masne kiseline

## **1. UVOD**



Hladno prešana jestiva ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperature do 50 °C. Može se provesti i postupak čišćenja proizvedenog ulja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).

Jedno od visoko kvalitetnih ulja je i ulje konzumnog maka, a dobiva se iz sjemenki maka koje su sitne, bubrežastog oblika, orašastog okusa i hrskave teksture. Mogu biti smeđe, sivo-plave i žute boje. Makovo ulje se dobiva hladnim prešanjem sirovog sjemena i jestivo je kao i svako drugo sjemensko ulje. Nutritivni sadržaj maka je bogat, a ističu se nezasićene masne kiseline, prije svega linolna i oleinska kiselina. Hladno prešano ulje iz besprijerodnih sjemenki je bezbojno do svijetlo žuto i može se koristiti izravno kao jestivo ulje (Belitz, Grosch, Schieberle, 2004).

Kod proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja znatno su stroži uvjeti kvalitete sirovine zbog činjenice da kod ove tehnologije ne postoji faza koja bi omogućila odstranjivanje nepoželjnih kontaminanata iz ulja. Kompletna kontrola kvalitete sirovine obuhvaća: kontrolu senzorskih svojstava, kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti, mikrobilošku kontrolu, kontrolu tehnološke kvalitete i kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005).

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja maka na efikasnost proizvodnje hladno prešanog makovog ulja te njegovu kvalitetu. Prešanje makovih sjemenki provelo se na laboratoriskoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem maka dobivena su tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom prešanja mijenjali su se procesni parametri: temperatura glave preše, frekvencija elektromotora te nastavak za debljinu izlazne pogače kako bi se ispitao utjecaj pojedinog paramtera na iskorištenje ulja, ali i na kvalitetu dobivenog hladno prešanog ulja. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje u trajanju od tjedan dana te nakon toga na uzorcima je provedeno filtriranje sirovog ulja kako bi se odvojilo od uljnog taloga. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i isparljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje sirovog ulja prešanjem provedeno je određivanje količine ulja u sjemenkama maka i u pogači metodom

po Soxhlet-u.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Gotovo sve biljke u sjemenu ili plodu imaju tragove ulja i masti, a u nekim slučajevima sadržaj masti se kreće i do 70 %. Sirovina koja se koristi za dobivanje ulja mora ispunjavati dva osnovna uvijeta:

- mora imati minimalni sadržaj (udio) ulja koji omogućava njegovo ekonomski prihvatljivo izdavanje;
- biljka mora biti pogodna za masovnu proizvodnju (Dimić, 2005.).

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

Osnovna podjela ulja prema porijeklu sirovine obuhvaća ulja i masti iz mesnatog dijela ploda, te ulja iz sjemena. Daljnja podjela je podjela prema dominirajućim masnim kiselinama, odnosno prema porijeklu sjemena:

1. Ulja i masti iz mesnatog dijela ploda: maslinovo ulje, palmino ulje, avokadovo ulje...
2. Ulja i masti iz sjemena/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:
  - a) Laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice...)
  - b) Masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac...)
  - c) Ulja palmitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje...)
  - d) Ulja oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buče, repica...)
  - e) Ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja..)
3. Uja i masti prema porijeklu biljke:
  - a) Ulja iz leguminoza (kikiriki, soja..)
  - b) Ulja krstašica (repica, slačica..) (Bockisch, 1998.).

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

### **2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine**

Kod proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja prisutni su znatno stroži kriteriji za kvalitetu polazne sirovine. Ovi stroži uvjeti kvalitete proizlaze iz činjenice da kod primjene tehnologije za proizvodnju jestivih hladno prešanih kao i nerafiniranih ulja ne postoji faza koja bi omogućila odstranjivanje nepoželjnih kontaminanata iz ulja, pa zbog toga sirovina za proizvodnju ovih ulja mora biti određene kvalitete

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

- 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 ovi uvjeti bili ispunjeni tijekom cijelog ciklusa od proizvodnje sirovine pa sve do finalnog proizvoda, mora se voditi računa o:

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

Radi osiguravanja odgovarajuće kvalitete hladno prešanih ulja neophodna je kontrola kvalitete sirovine, te se zbog toga prilikom prijema sirovine provodi ispitivanje svake dopremljene količine sirovine iz sljedećih razloga:

- da bi se dobila potpuna slika o kvaliteti šarže;
- da bi se utvrdilo da li kvaliteta sirovine odgovara za proizvodnju hladno prešanih ulja;
- da bi se utvrdilo da li tehnološka kvaliteta sirovine odgovara uvjetima prešanja i
- da bi se omogućilo stvaranje jednoličnije mase sirovine sastavljene od jedne ili više šarže iste ili slične kvalitete (Dimić, 2005.).

Kod ispitivanja kvalitete sirovine uljarica mora se voditi računa da smjesa mase sadrži i primjese, mikroorganizme, pa čak i žive insekte koji mogu izazvati kvarenje. Osim toga, masa obuhvaća određenu količinu zraka i uvijek sadrži određenu količinu vlage, te ovi čimbenici utječu na biokemijske procese u sirovini. Kompletna kontrola kvalitete sirovine tako sadrži:

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

### **Senzorska kvaliteta sirovine**

Ocjenjivanjem senzorske kvalitete sirovine uljarica ispituje se: boja, miris, okus i izgled sirovine.

Boja prirodno i normalno sazrele sirovine je svojstvena određenoj vrsti, sorti ili hibridu. Svako odstupanje od karakteristične boje može biti indikator promjene kvalitete. Nesvojstvena boja određene sirovine može biti npr. pokazatelj prisustva veće količine nedozrele sirovine, može biti znak prisustva veće količine određene vrste nečistoće, može biti znak da je tijekom čuvanja došlo do procesa samozagrijavanja. Proces samozagrijavanja sjemena se spontano događa pri neadekvatnim uvjetima čuvanja, odnosno pri većem sadržaju vlage. Sirovo ulje koje se dobije iz

takve sirovine imat će tamniju boju i znatno slabiju kvalitetu. Osim toga, do promjene boje može doći i razvojem raznih mikroorganizama, npr. plijesni na površini sirovine (Dimić, 2005.).

Određivanje boje provodi se jednostavno direktnim vizualnim promatranjem. Boja se kontrolira i na presjeku sirovine (Karlović i Andrić, 1996.).

Miris je, također, svojstven za svaku vrstu uljarice i teško ga je definirati. Pri procjenjivanju senzorske kvalitete važnije je da se ustanovi da li je došlo do promjene mirisa zbog: razvoja mikroorganizama, prisustva primjesa i zaraženosti štetočinama. Postoji mogućnost promjene mirisa sirovine poprimanjem mirisa iz okoline koji može potjecati od skladišta, aromatičnih primjesa, aromatičnih biljaka ili transportnog sredstva (Dimić, 2005.).

Miris se određuje pomoću čula mirisa, sjeme se trlja između dlanova nakon čega se miriši. Sirovina se može i zagrijavati kako bi se miris intenzivirao (Karlović i Andrić, 1996.).

Okus većine uljarica može se okarakterizirati kao neutralan ili je svojstven određenoj vrsti. Razni okusi kao što su: gorak, kisel, oštar, sladak, a naročito okus na užeglo, nisu svojstveni ovoj sirovini. Nesvojstven okus je najčešće rezultat raznih procesa kvarenja: oksidacijskih, hidrolitičkih, enzimskih, mikrobiloških, čiji je rezultat razgradnja lipida, proteina, fosfatida i dr. sastojaka (Dimić, 2005.).

Okus sirovine određuje se u očišćenoj, oljuštenoj sjemenki žvakanjem u različitim djelovima usne šupljine sa zatvorenim ustima (Karlović i Andrić, 1996.).

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

### **Zdravstveno-higijenska ispravnost sirovine**

Provjera zdravstveno-higijenske ispravnosti sirovine za proizvodnju ulja se provodi prema odredbama važećeg Zakona.

Treba istaknuti da se način uzimanja uzoraka za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti i kvalitete sirovine bitno razlikuju. Naime, dok je kod utvrđivanja kvalitete sirovine uzimanje reprezentativnog uzorka imperativ, kod utvrđivanja zdravstvene ispravnosti uzorak može biti reprezentativan, ali to nije neophodno. U ovom slučaju polazi se od toga da svaki uzorak mora biti zdravstveno ispravan tj. ne smije imati kritičnu manu koja bi ugrozila zdravlje potrošača. Zbog toga su donešeni posebni propisi za provjeru sadržaja patogenih mikroorganizama, pesticide, metala, otrovnih supstanci i dr. u sirovinama prehrambene industrije (Karlović i Andrić, 1996.).

### **Tehnološka kvaliteta sirovine**

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

- sadržaja vlage;
- sadržaja ulja i
- sadržaja nečistoće (Dimić, 2005.).

Osim navedenih karakteristika, ovisno o vrsti sirovine, može se utvrditi i sadržaj proteina, sadržaj celuloze i sadržaj ljuske tj. odnos ljuske i jezgre (Dimić, 2005.).

### **Sadržaj vlage**

Sadržaj vlage u sirovini predstavlja količinu slobodne i vezane vode, a izražava se u postocima.

Poznavanje sadržaja vlage u sirovini je vrlo bitno iz nekoliko razloga, a to su:

- sigurno skladištenje;
- kvaliteta ulja i
- proces prerade (Dimić, 2005.).

Sadržaj vlage u svježe ubranoj sirovini ovisi o stupnju zrelosti i vremenskim uvjetima tijekom žetve. Pri većem sadržaju vlage udio suhe tvari je manji, a samim time se smanjuje ekonomska

vrijednost takve uljarice. Veći sadržaj vlage izaziva niz nepoželjnih promjena, koje dovode do pogoršanja kvalitete ulja i problema tijekom čuvanja sirovine:

- ubrzano mikrobiloško kvarenje, brz razvoj plijesni i drugih mikroorganizama;
- ubrzani hidrolitički procesi uslijed čega se povećava kiselost ulja;
- pojava neugodnog mirisa i okusa sirovine što se može odraziti na senzorska svojstva ulja;
- pojačanu razgradnju organskih tvari što ima za posljedicu gubitak udjela suhe tvari i
- intenzivni biokemijski procesi npr. disanje sirovine što prouzrokuje samozagrijavanje mase (Veselinović i Turkulov, 1988.).

Da bi se spriječili ovi procesi, sirovina se prije skladištenja mora obavezno osušiti ispod kritične vlage. Kritična vlaga je onaj sadržaj vlage pri kojem se sirovina nalazi u stanju anabioze, odnosno, kritična vlaga je ona granična vrijednost vlage iznad koje započinju intenzivni biokemijski procesi. Kritična vlaga ovisi o sadržaju ulja u sirovini, što je veći sadržaj ulja, kritična vlaga je manja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

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

### **Sadržaj ulja**

Heksanski ekstrakt, nazvan "količina ulja" predstavlja ukupno ekstrahirane tvari iz sirovine pomoću organskog otapala i izražava se u postotcima mase proizvoda. Sadržaj ulja u sirovini jedan je od najbitnijih pokazatelja kvalitete na bazi čega se izračunava materijalna i ekonomska bilansa prerade (Dimić, 2005.).

Za određivanje sadržaja ulja, također postoje referentne i brze metode. Standardna referentna metoda se zasniva na ekstrakciji ulja organskim otapalom, nakon čega se provodi njegovo gravimetrijsko određivanje (ISO 659:2003.).



### **Sadržaj nečistoća**

Nečistoćama u masi sjemenke uljarica smatraju se sve strane tvari organskog i ne organskog porijekla, sve što nije sirovina koja se ispituje. Nečistoće se razvrstavaju u tri kategorije: prašina, nemasne i masne nečistoće. One se iz uzorka izdvajaju na neki pogodan način:

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

### **Sadržaj ljuske**

Pod ljuskom se podrazumjeva spljošteni sloj, uglavnom celuloznog sastava, koji ima zadatak da štiti sjemenku/jezgru od raznih utjecaja. Određivanje ljuske, tj. odnosa ljuske i jezgre kod sjemenke je od posebnog značaja kod dobivanja hladno prešanih ulja. Naime količina ljuske u materijalu utječe na:

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

Svojstva ljuske (debljina, čvrstoća) kao i otpornost na pucanje su vrlo bitni parametri za ljuštenje sirovine (Turkulov i sur., 1983.).

### **Kemijska kvaliteta sirovine**

Najvažniji pokazatelji kemijske kvalitete sirovine namijenjene za proizvodnju hladno prešanog ulja su kiselost i oksidacijsko stanje ulja. Ovi pokazatelji neposredno odlučuju o tome da li je sirovina pogodna za prešanje ili ne. Ulje u pogledu ovih pokazatelja još u sjemenci mora biti one kvalitete koju određuju zakonski propisi.

### **Hidrolitičko kvarenje**

Do hidrolitičke razgradnje triglicerida dolazi u prisustvu vode i lipolitičkih enzima (lipaze), pri čemu dolazi do oslobodjenja slobodnih masnih kiselina. Posljedica ovih reakcija je povećanje kiselosti ulja. Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena se određuje i prati preko sadržaja (udjela)

slobodnih masnih kiselina. Ova vrsta kvarenja nastupa prvenstveno u sirovini, stoga se posebna pažnja mora posvetiti uvjetima čuvanja sirovine. Također treba poznavati čimbenike koji ubrzavaju ove promjene. Veći sadržaj vlage i više temperature (od 55 do 80°C) ubrzavaju proces razgradnje i povećavaju kiselost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

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

### **Oksidacijsko stanje ulja**

Oksidacija je najčešće i najpoznatije kvarenje ulja i masti. Do autooksidacije lipida dolazi djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene veze masnih kiselina. Kako sva ulja i masti sadrže nezasićene masne kiseline, autooksidacija je vrsta kvarenja koja se javlja kod svih vrsta lipida. Da li će do oksidacije doći brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja i prisustva određenih sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju. Najznačajniji čimbenici koji ubrzavaju proces autooksidacije su povišena temperature, svjetlo, teški metali i dr. tzv. prooksidansi (Dimić, 2005.).

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

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

S obzirom na to da su hidroperoksidi ujedno i perkusori stvaranja sekundarnih proizvoda oksidaciju ulja, vrlo su važni indikatori kvalitete i održivosti ulja. Uvid u stupanj oksidacije ulja i masti, odnosno, udio primarnih produkata oksidacije se dobiva određivanjem peroksidnog broja (Dimić, 2005.).

### **2.1.3. Makovo ulje**

Mak (*Papaver somniferum L.*) potječe vjerojatno iz azije gdje se i danas uveliko uzgaja. Mak je jedna od najstarije uzgajanih biljaka. Poznat je i uzgaja se više od 4000 godina. Stari

Rimljani su već tada vrlo dobro poznavali ljekovita i nutritivna svojstva ove biljke. Mak se danas uzgaja iz dva osnovna razloga:

- ❖ radi dobivanja određenih alkaloida koji predstavljaju osnovu pojedinih lijekova
- ❖ radi neposredne primjene u jestive svrhe ili dobivanja jestivog ulja.

Mak je jednogodišnja biljka visine oko 1 m. Sjeme se nalazi u čahuri na vrhu stabljike. Zavisno od sorte, sjeme može biti svjetlo obojeno – bijeli mak, ili crno – plavi mak. Mak se sije u proljeće ili u jesen, pri čemu je prinos sjemena proljetnog maka 500 – 700 kg/ha, a prinos jesenskog je za 30 – 40% veći.

Iz suhih čahura maka se, u strogo kontroliranim industrijskim uvjetima, izdvajaju razni alkaloidi od kojih su najznačajniji: morfin (0,4 – 1,5%), narkotin (0,3 – 1,0%), papaverin (0,3 – 1,0%), kodein, tebain (0,3 – 0,5%) i narcelin. Čisto sjeme maka je u suštini bez alkaloida. Ukoliko se u sjemenu maka dokaže prisustvo alkaloida to može da potječe jedino iz „prašine“ sa unutrašnje strane čahure, odnosno, to znači da sjeme nije dovoljno čisto.

Sjemenka maka sadrži 40 – 55% kvalitetnog ulja i 20 – 25% proteina. Makovo ulje pokazuje dobru kvalitetu kod konzumiranja u ljudskoj prehrani jer je, općenito, bogato polinezasićenim masnim kiselinama (Baydar, Turgut, 1999; Luthra i Singh, 1989; Kryzmanski i Jonsson, 1999; Bozan i Temelli, 2003; Özcan i Atalay, 2006). Kao i sjeme maka, ulje maka je prijatnog okusa. Sjemenke i ulje maka imaju značajan udio tokoferola posebice vitamin E ( $\alpha$ - tokoferol). U usporedbi sa nekim drugim biljnim uljima, makovo ulje ima umjerenu količinu fitosterola: više nego ulje soje, kikirikija, a manje nego ulje šafranike, ulje sezama, kukuruzno ulje. Ulje ima visok sadržaj  $\gamma$ - linolenske kiseline (važne  $\omega$ -6 masne kiseline). Ostale masne kiseline prisutne u istaknutim količinama su oleinska i palmitinska kiselina. Makovo ulje je stabilnije nego ulje šafranike i ulje sjemenki lana. Pored ugodnih senzorskih svojstava, nutritivnoj vrijednosti maka znatno doprinosi i povoljan sastav mikroelemenata, prije svega, visok sadržaj željeza i magnezija. Sadržaj ulja u sjemenu maka znatno varira u ovisnosti od sorte i mjesta uzgoja. Tako u sjemenu maka uzgajanog u Pakistanu sadržaj ulja je iznosio 47 – 53%, u Indiji 41,4 – 49,1%, dok u Švedskoj uzgajano sjeme bijelog maka je imalo sadržaj ulja u prosjeku 40%, a plavi mak oko 33% (Földesi, 1997.).

## Sastav i fizikalno – kemijske karakteristike ulja sjemena maka

Postupkom hladnog prešanja iz sjemena maka se dobiva kvalitetno jestivo ulje, dok se ulje koje se izdvaja pri višim temperaturama može koristiti u tehničke svrhe. Nakon dobivanja ulja zaostaje pogača, koja sadrži oko 35% bjelančevina, 10% ulja i 20% ugljikohidrata, zatim mineralnih tvari i vitamina (Heceg, 2007). Randman ulja pri prešanju sjemena maka je oko 35 do 50%. Hladno prešano makovo ulje je svjetložute boje, ugodnog mirisa i dobrog okusa. Prešanjem pri višim temperaturama se povećava iskorištenje na ulju, međutim, ulje je tamnije boje i senzorska svojstva su pogoršana.

Ukoliko je sjeme maka namijenjeno proizvodnji hladno prešanog ulja, posebno se mora voditi računa da ne dođe do mehaničkog oštećenja sjemena tijekom skladištenja. Wagner i suradnici (2003.) su ustanovili da se oksidacijska stabilnost ulja u slučaju 10% oštećenog sjemena smanjila za oko 50%, a u slučaju 50% oštećenog sjemena čak za 82% u periodu od 175 dana pri 40°C.

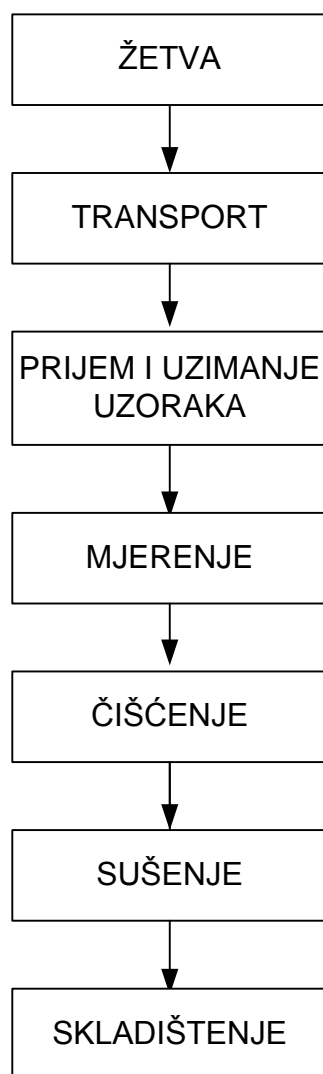
Pogača koja zaostaje nakon izdvajanja ulja iz sjemena maka sadrži 25 - 35% proteina i može se koristiti za ishranu životinja. Međutim mora se obratiti pažnja na kvalitetu jer se veoma brzo užegne. Skladištenje pogače u suhoj i hladnoj prostoriji moguće je samo za vrijeme od par tjedana. Kao komponenta stočne hrane pogača maka može biti zastupljena u količini ispod 10% (zbog toksičnosti i stvaranja ovisnosti) (Karleskind, 1996.).

### 2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

U cilju postizanja odgovarajuće kvalitete jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja, jedan od osnovnih preduvjeta je osiguravanje adekvatne kvalitetne sirovine za preradu, što se postiže:

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

Cilj skladištenja sjemenki uljarica ili bilo koje sirovine namjenjene za proizvodnju ulja je da se u određenom, kraćem ili dužem vremenskom period sačuvaju najvrjedniji sastojci u nepromjenjenom prirodnom stanju: ulje i proteini, kao i nutritivno značajne komponente ulja. Ukoliko je moguće, treba poboljšati i određene karakteristike sirovine u svrhu lakše prerade. Za uspješno i sigurno skladištenje najveću pažnju treba posvetiti žetvi (sakupljanju sirovine), transportu i pripremi za skladištenje. Shematski prikaz pripreme sjemenki za skladištenje prikazan je na Slici 1. (Dimić, 2005.).



**Slika 1** Shema pripreme sirovine za skladištenje

## **Žetva uljarica**

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. Visinu gubitaka tijekom žetve određuje pravi izbor trenutka žetve, kao i izbor i redovito održavanje uređaja za žetvu. Gubici su vrlo različiti i ovise o vrsti kulture uljarice, odnosno sirovine. Čimbenici koji utječu na kvalitetu sjemenki i visinu gubitaka pri žetvi obuhvaćaju: period prije žetve (klimatski uvjeti, štete od insekata, korov, izlomljene i povijene biljke, biljne bolesti, i dr.), period za vrijeme žetve (način žetve, brzina uređaja, veličina sita, i dr.) i period nakon žetve (biološki i biokemijski procesi) (Dimić, 2005.).

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

## **Transport sirovine**

Veći dio sjemenki uljarica može se transportirati i skladištiti. Međutim, neke sirovine koje imaju osjetljivi mesnati dio ploda ili specifične karakteristike, moraju se prerađivati brzo i na mjestu uzgoja sirovine (Dimić, 2005.).

Transport sirovine do mjesta prerade provodi se kamionima, željeznicom ili brodovima uz uvjete da se treba osigurati zaštita od vlage, zagađenja kemikalijama ili bilo kojim drugim primjesama (Dimić, 2005.).

Unutar pogona je posebno važan transport do i u skladišnim prostorima, te od skladišta pa sve do mjesta prerade. U svim tokovima transpota i manipuliranja sjemenkama uljarica treba se

voditi računa da ne bi došlo do oštećenja zrna, ili bar da se to svede na minimum. U industriji ulja koriste se sljedeći tipovi uređaja za horizontalni i vertikalni transport: transporteri sa beskonačnom trakom, pužni transporteri, elevator, lančasti transporteri, protočne cijevi i pneumatski transport (Patterson, 1989.).

### **Prijem sirovine i uzimanje uzoraka**

Detaljna kontrola sirovine je neophodna, a obuhvaća: provjeru zdravstvene ispravnosti, provjeru tehnološke i kemijske kvalitete. Cilj ovih provjera je da se utvrdi 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. Naime, zbog odsustva rafinacije ulja nema načina kojim bi se kvaliteta izdvojenog ulja mogla naknadno popraviti (Dimić, 2005.).

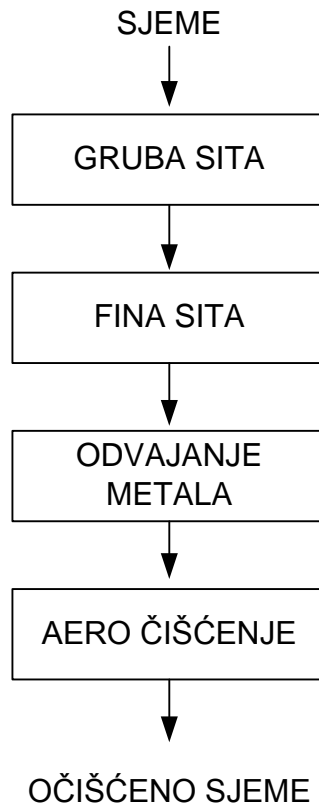
Postupak prijema sirovine započinje kontrolom zdravstvene ispravnosti. Ukoliko se utvrdi da je sirovina ispravna, pristupa se kontroli kemijsko-tehnološke kvalitete. U cilju provođenja ovih kontrola uzimaju se uzorci koji predstavljaju dio ukupne isporuke, odnosno, ukupne količine sirovine za preradu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

### **Čišćenje sirovine**

Čišćenje sjemenki je veoma značajno kako prije skladištenja tako i prije same prerade. Svrha čišćenja je odstranjivanje nečistoća koje mogu štetno utjecati na uskladištenu sirovinu, pogoršati kvalitetu ulja ili oštetiti uređaje pri preradi.

Čišćenje sjemenki je tehnološka operacija koja se zasniva na principima razdvajanja, a najčešće se obavlja: prosijavanjem (odvajanjem na bazi različitih dimenzija sjemenki i nečistoća), odvajanjem na bazi magnetizma te aspiracijom (odvajanje na bazi različitih aerodinamičkih svojstava sjemenki i nečistoća) (Dimić, 2005.).

Tehnološke operacije koje se zasnivaju na navedenim principima su: prosijavanje, rešetanje, provjetravanje, propuštanje preko magneta ili aspiracija. Za svaku od tih operacija postoje odgovarajući uređaji. Na Slici 2. su shematski prikazani stupnjevi čišćenja sjemenki uljarica.



**Slika 2** Shema čišćenja sjemenki uljarica (Bockisch, 1998.)

Noviji tipovi čistilica koriste sistem vibracijskih sita sa aspiracijom, a prosijavanje se u principu izvodi tako što se sjemekne najprije usmjere na sito koje ima otvore veće od dimenzija sjemenki i tu se uklone primjese koje su krupnije od sjemenki. Zatim slijedi drugo sito koje ima otvore manje od dimenzija sjemenki i tu propadaju sitne primjese, a sjemenke ostaju na situ. Primjena struje zraka, aspiracija, se bazira na razlici gustoće sjemenki i nečistoća, njihovih različitih



aerodinamičkih svojstava i specifičnom otporu koji imaju pojedine čestice u odnosu na struju zraka (Dimić, 2005.).

### **Sušenje sjemenki**

Sušenje je vrlo važna tehnološka operacija kojom se sadržaj vlage u sjemenkama snižava do one vrijednosti koja će zaustaviti i enzimsku aktivnost. Ovakvo stanje sjemenki je osnovni preduvjet za sigurno skladištenje. Međutim, snižavanje sadržaja vlage je vrlo važno i zbog očuvanja kvalitete sjemenki, tj. da ne dođe do povećanja kiselosti ulja, da se spriječi intenzivno razmnožavanje mikroorganizama i djelovanje enzima. U nekim slučajevima i prerada sjemenki, npr. proces prešanja, također zahtjeva točno definirani sadržaj vlage (Dimić, 2005.).

Voda u sjemenkama uljarica se nalazi kao: slobodna voda, higroskopska voda i kristalna voda. Slobodna voda, uglavnom sa površine, se lako odstranjuje, higroskopska znatno teže i njen sadržaj ovisi o relativnoj vlažnosti zraka, a odstranjivanje kristalne vode je moguće jedino povišenom temperaturom ( Rac, 1964.).

Iskustvo je pokazalo da za svaku uljaricu postoji neki maksimalan sadržaj vlage iznad kojeg nema mogućnosti za pravilno skladištenje, pa tako za mak maksimaln sadržaj vlage iznosi 6-8 %

Povećan sadržaj vlage u sjemenkama ograničava, tj. smanjuje vrijeme trajanja skladištenja. Optimalan sadržaj vlage je u vezi sa dužinom planiranog skladištenja i kvalitetom ulja. Sadržaj vlage je ujedno i važno ekonomsko pitanje, jer je povezano sa troškovima sušenja. Međutim, kada je sirovina namjenjena proizvodnji hladno-prešanog ulja, ni dužina skladištenja, ni troškovi sušenja ne mogu imati prednost nad kvalitetom sjemenki (Dimić, 2005.).

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

Sušenje se može provoditi prirodnim putem, provjetravanjem, što traje duže, odnosno, pri povišenim temperaturama, što se pak odvija puno brže. Proces sušenja započinje uklanjanjem

slobodne vode. Nakon toga slijedi difuzno odvođenje vode prema površini sjemenke odakle se uklanja sušenjem. Na kraju se uspostavlja ravnoteža između zraka prostora i sjemenke. Ova ravnoteža ovisi o temperaturi relativnoj vlažnosti zraka (Dimić, 2005.).

Prema načinu dovoda i predaje topline materijalu koji se suši moguća su tri teoretska načina sušenja:

- sušenje kontaktom – material je u neposrednom dodiru sa toplim površinama;
- sušenje konvekcijom – material se zagrijava toplim zrakom ili sagorjelim plinovima (najčešće se upotrebljava) i
- sušenje zračenjem – primjenom infracrvenih zraka (Dimić, 2005.).

### **Skladištenje sirovine**

Osnovni cilj skladištenja je sačuvanje komercijalne vrijednosti i kvalitete sjemenki. Bez obzira na to što se u skladišni prostor smješta prethodno očišćena i osušena sirovina sa optimalnom vlagom za skladištenje, vrijeme čuvanja je ograničeno, jer se i dalje odvijaju procesi koji mijenjaju kvalitetu sirovine. Pa tako skladištenje u ovisnosti o vremenu čuvanja može biti privremeno (kraće) i stalno (duže).

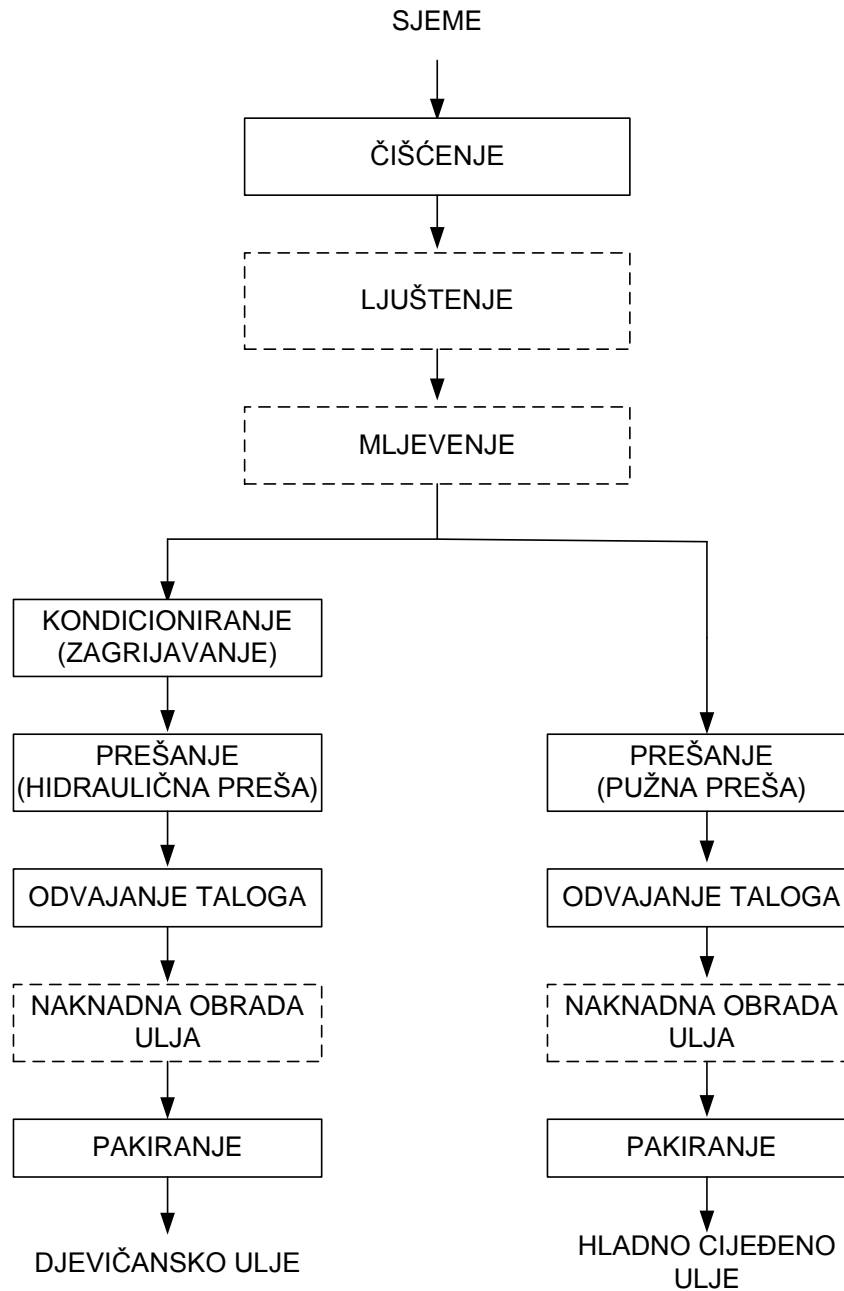
Privremena skladišta mogu biti razne prostorije, nadstrešnice i sl.,

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

### **2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA**

Hladno prešano jestivo biljno ulje proizvodi se bez zagrijavanja, prešanjem, uz prethodno čišćenje, ljuštenje i usitnjavanje mehaničkim putem. Hladno prešano biljno ulje može se pročišćavati isključivo pranjem vodom, taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem.

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz sjemenki uljarica i drugih sirovina dan je na Slici 3. Iako se na temelju tehnološke sheme prikazane na slici čini da je proces proizvodnje hladno prešanih ulja relativno jednostavan, velik je broj raznih čimbenika koji su od presudne važnosti da bi se proizvelo ulje odgovarajuće kvalitete (Dimić, 2005.).



**Slika 3** Blok shema proizvodnje jestivih nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih kao i nerafiniranih 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, ulje mora biti što bolje kvalitete. Priprema obuhvaća čišćenje, ljuštenje i mljevenje, međutim, na prešanje može ići sirovina i bez ljuštenja i mljevenja, a što ovisi o vrsti sirovine (Dimić, 2005.).

### **2.3.1. Čišćenje sjemenki**

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

### **2.3.2. Ljuštenje sjemenki**

Ljuska sjemenki ili plodova sadrži vrlo male količine lipida i sastoji se uglavnom od celuloznih i hemiceluloznih tvari. Ljuštenje sjemenki koja kasnije idu na prešanje obavlja se iz razloga:

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

Sirovina za dobivanje ulja je vrlo raznovrsna, pa je sadržaj ljuske različit. Karakteristike ljuske se također značajno razlikuju što zahtjeva posebne uređaje za ljuštenje, pa tako svaka vrsta uljarica zahtjeva određenu konstrukciju ljuštilice s obzirom na oblik i veličinu sjemenke, te

karakteristike ljuske. Sortiranjem sirovine po veličini prije ljuštenja može znatno povećati efikasnost procesa uklanjanja ljuske (Dimić, 2005.).

Ljuska se odstranjuje ljuštenjem, najčešće mehaničkim putem, pomoću ljuštilica. Kod mehaničkog ljuštenja postoje dvije osnovne operacije: razbijanje ljuske i oslobađanje jezgre, te odvajanje ljuske od jezgre. Pri ljuštenju sjemenki primjenjuju se različita rješenja, uključujući mlin čekićar za orahe, valjke, rotirajuće ploče i dr. (Deublein, 1988.).

Rotirajuće ploče sa različitim nazubljenjem postavljaju se vertikalno jedna prema drugoj, a razmak između njih je moguće regulirati. Okreću se u istom pravcu, ali sa različitom brzinom, ili jedna ploča može biti u mirovanju. Druga mogućnost je upotreba para valjaka koji rade kao i rotirajuće ploče, jer između valjaka prolazi sjemenka. U novije vrijeme postoje i ljuštilice koje rade na principu pneumatskog udarca (Karlović i sur., 1992.).

Odvajanje ljuske od jezgre se provodi upotrebom sita, struje zraka ili upotrebom električnog polja (Dimić, 2005.).

### **2.3.3. Mljevenje sjemenki**

Sirovinu iz koje se izdvaja ulje treba pripremiti tako da što lakše oslobađa odnosno otpušta ulje. Karakteristična je eleoplazma, koja ima strukturu gela u kojem su bjelančevine i masti povezanje unutarnjim silama. Ukoliko se iz tog stabilnog sistema želi osloboditi ulje potrebno je poremetiti tu prirodnu ravnotežu. Narušavanje ravnoteže u eleoplazmi se može postići mehaničkim putem (mljevenjem), utjecajem topline ili kemijskim putem (vlaženje). To znači da se material za izdvajanje ulja priprema mljevenjem, zagrijavanjem, vlaženjem ili sušenjem (Rac, 1964.).

Mljevenje je operacija koja je važna za dobro izdvajanje ulja tijekom prešanja, iako nije neophodna za sve vrste sirovine. Mljeti se mogu cijele sjemenke sa ljuskom, samo jezgra ili kombinacija. Mljevenjem se razaraju stanice s ciljem lakšeg izdvajanja ulja. Osim toga, mljevenjem se može postići optimalna i ravnomjerna veličina čestica, što također utječe na

efikasnost prešanja. Da li će se sirovina mljeti i do kojeg stupnja, kod proizvodnje hladno prešanog ulja ovisi, prije svega, o vrsti i karakteristikama preše. Ukoliko se sirovina melje, najčešće se provodi grubo mljevenje (Dimić, 2005.).

Za mljevenje sjemenki i plodova uljarica najčešće se upotrebljavaju mlinovi na valjke. Grubo mljevenje se provodi na valjcima koji imaju različite profile, ili na pločastim mlinovima (Dimić, 2005.).

### **2.3.4. Kondicioniranje**

Obrada toplinom i vlagom je složen hidrotermički proces u kojem se odvijaju značajne promjene u sirovini i tako omogućavaju lakše i potpunije izdvajanje ulja tijekom prešanja. Važni tehnološki efekti su: koagulacija proteina, razbijanje uljne emulzije u stanicama, pucanje staničnih membrane, snižavanje viskoziteta ulja, povećanje plastičnih svojstava sirovine, inaktivacija termo-osjetljivih enzima dr. (Karleskind, 1996.).

Osim već navedenih promjena dolazi i do promjene senzorskih svojstava ulja dobivenog iz kondicioniranog materijala. Ulje dobiva okus i miris na prženo. Kod određene vrste sirovina prilikom prženja treba posebno voditi računa da se ljuska dobro odvoji od jezgre, jer prženjem ljuska daje vrlo loš okus ulju (Rac, 1964.).

U velikim industrijskim postrojenjima kondicioniranje se provodi u posebno konstruiranim, vertikalno ili horizontalno postavljenim uređajima tzv. kondicionerima. Ovi uređaji često predstavljaju sastavni dio preše. U kondicionerima se materijal zagrijava do određene temperature i po potrebi ubacuje vodena para (Dimić, 2005.).

U malim pogonima, kondicioniranje se provodi u otvorenim posudama sa mješalicom, a griju se direktno. Održavanje i kontrola temperature u ovom slučaju je vrlo teška. Bitno je da ne dođe do pregrijavanja materijala, jer se to nepovoljno odražava kako na senzorska svojstva tako i na kvalitetu te održivost ulja. Na kraju kondicioniranja vlaga u materijalu mora biti u granicama koje se preporučuju za određeni tip preše.

S obzirom na to da se kondicioniranjem mijenjaju plastično-elastična svojstva materijala, iskustvo je pokazalo da je ovakav materijal najbolje prešati na hidrauličkim prešama kod proizvodnje nerafiniranih ulja (Dimić, 2005.).

### **2.3.5. Prešanje**

Prešanje je tehnološki proces tijekom kojeg se iz pripremljene sirovine isključivo mehaničkim putem, primjenom tlaka, izdvaja ulje. Prešanje se provodi na pužnim ili hidrauličnim prešama. Danas se najviše upotrebljavaju pužne preše raznih kapaciteta prerade sirovine.

Kontinuirane pužne preše se primjenjuju za tzv. predprešanje, pri čemu se iz materijala uklanja samo dio ulja, ili završno prešanje gdje se uklanja skoro cjelokupna količina ulja i pri tome zaostaje pogača sa malim sadržajem ulja, do 5 % (Dimić, 2005.).

#### **Pužne preše**

Kontinuirane pužne preše su u osnovi pužni transporteri sa promjenjivom zapreminom za material čime se može mijenjati radni tlak duž preše i kompenzirati gubitak tlaka uslijed istjecanja isprešanog ulja. Glavni elementi ovih preša su vodoravni puž, koš koji se nalazi oko puža, uređaj za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Puž se nalazi na radnoj osovini i u slučaju kvara ili istrošenosti može se skinuti i zamjeniti. Puž potiskuje material iz većeg u manji zatvoreni prostor što uzrokuje sabijanje materijala i pri tome dolazi do porasta tlaka i cijeđenja ulja. Regulacija debljine pogače u preši se postiže odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, a preko različite debljine pogače regulira se radni tlak u preši (Rac, 1964.).

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

Trenje u materijalu i preši je veliko, pa je neizbježan porast temperature. Visoka trenja mogu povisiti temperature materijala do 170°C. Kod proizvodnje hladno prešanih ulja visina temperature sirovog ulja koje napušta prešu je vrlo bitna, jer ne bi smjela biti viša od 50°C. Da bi



se to postiglo potrebne su preše posebne konstrukcije ili se prešanje mora provesti pri blažim uvjetima, tj. pri nižem tlaku. U tom slučaju sadržaj zaostalog ulja u pogači je u pravilu veći, odnosno, prinos ulja je manji (Bockisch, 1998.).

### **Hidraulične preše**

Hidraulične preše predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji jestivih biljnih ulja. Njihova primjena je sve rjeđa i danas se isključivo koriste za proizvodnju maslinovog ulja, i ulja koštica buče te eventualno ulja sezama (Rac, 1964.).

### **2.3.6. Odvajanje netopljivih nečistoća**

Primjese koje se nalaze u prešanom sirovom ulju obuhvaćaju: mehaničke (netopljive) nečistoće, vodu i sluzave tvari, koje mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja.

Netopljive nečistoće su masna prašina i sitniji ili krupniji dijelovi sjemenke ili ploda (jezgra, ljuska) koji zajedno sa uljem napuštaju prešu. Količina mehaničkih nečistoća u ulju varira i ovisi o više čimbenika: konstrukciji preše, finoći usitnjavanja-mljevenja materijala prije prešanja, tlaku u preši, vrsti sirovine itd.

Mehaničke netopljive nečistoće iz sirovog ulja se mogu izdvojiti primjenom sljedećih tehnika:

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

### **Odvajanje mehaničkih nečistoća taloženjem**

Najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća iz sirovog ulja je taloženje ili sedimentacija. U ovom slučaju mehaničke nečistoće, djelići koji imaju veću specifičnu masu od ulja, izdvajaju se prirodnim putem, taloženjem na dnu posude ili rezervoara.

Sirovo prešano ulje se stavlja u rezervoar ili u odgovarajuću posudu da bi došlo do odvajanja mehaničkih nečistoća. S obzirom na to da je razlika specifične mase taložnih čestica i ulja mala, a viskozitet ulja veća, brzina taloženja je uvijek mala. U praksi taloženje traje nekoliko dana, pa čak i do nekoliko tjedana. Najpovoljnije je da se taloženje odvija u rezervoarima koji na raznim visinama imaju slavine za ispuštanje već bistrih gornjih slojeva ulja (Dimić, 2005.).

### **Odvajanje mehaničkih nečistoća filtracijom**

Kod ovog načina rada sirovo prešano ulje se propušta kroz filter na kojem zaostaju mehaničke nečistoće. Kao filtersko sredstvo mogu se koristiti filtracijske tkanine od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. Filtracija se prema potrebi može ponavljati i više puta. Filtriranje ulja se provodi raznim uređajima kao što su: vibracijska sita, filter preše, filtracijske centrifuge ili najefikasnija primjena centrifugalnog separatora. 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.).

## **2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA**

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

- onemogućuju interakcije sa proizvodom;
- potpuno zaštititi proizvod;
- ima poželjna barijerna svojstva za plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine;
- ima odgovarajuću termokemijsku otpornost pri preradi i punjenju;
- ima dobra fizikalno-mehanička svojstva;
- pruža mogućnost lakog otvaranja i
- pruža potrebne informacije (Curković i sur., 1996.).

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

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

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

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki maka na efikasnost proizvodnje hladno prešanog makovog ulja i njegovu kvalitetu. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12). Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje ulja (iskorištenje ulja) provedeno je određivanje udjela ulja u sjemenkama i u 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 oljuštena sjemenka maka.



**Slika 4** Sjemenke maka

Prešanje makovih sjemenki (bez mljevenja) provodi se na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem maka dobiju se tri proizvoda: nepročišćeno sirovo ulje, uljni talog i pogača. Sirovo ulje i pogača su ujedno i daljni material za ispitivanje efikasnosti prešanja i kvalitete dobivenog hladno prešanog makovog ulja.

Nakon postupka prešanja maka provedeno je prirodno taloženje dobivenog sirovog makovog ulja u trajanju od tjedan dana u tamnom prostoru na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana napravljena je vakum filtracija (laboratorijska) s ciljem što efikasnijeg uklanjanja netopljivih nečistoća (krutih čestica) iz ulja.



**Slika 5** Laboratorijska kontinuirana pužna preša

Na Slici 5. prikazana je laboratorijska kontinuirana pužna preša korištena za proizvodnju hladno prešanog makovog ulja kapaciteta 20-25 kg/h. Princip rada kontinuirane pužne preše je taj da pužnica preše zahvaća i transportira sjemenke iz većeg slobodnog zatvorenog prostora u manji,

pri čemu raste tlak i cijedi se ulje. Iz sjemenki maka, sirovo ulje je proizvedeno na ovakvoj laboratorijskoj pužnoj preši, pri čemu su ispitivani i korišteni različiti procesni parametri, a to su: razne veličine otvora glave pužne preše (5 mm, 7 mm, 9 mm, 12 mm ), zatim temperature zagrijavanja izlaznog dijela glave preše (70°C, 80°C, 90°C, 100°C ), te razne brzine pužnice pomoću razne frekvencije elektromotora (20 Hz, 25 Hz, 30 Hz, 35Hz). Masa polazne sirovine pri prešanju je bila 0,5 kg, a sjemenke su konstantno dodavane kako bi se spriječio prazan hod preše i začepljenje glave preše. Na ovaj način je iz sjemenki maka dobiveno sirovo ulje (Slika 6) i pogača (nusprodukt) koja je prikazana na Slici 7.



**Slika 6** Proizvedeno sirovo hladno prešano makovo ulje



**Slika 7** Pogača dobivena prešanjem sjemenki maka

### 3.2.2. Metode rada

#### Određivanje parametara kvalitete ulja

##### Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja nemaju neutralni pH, jer pored triacilglicerola sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina. Djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu u molekuli dolazi do hidrolitičke razgradnje triacilglicerola, a samim tim i do povećanja kiselosti ulja. U sirovom ulju se određuje količina alkalija koja je potrebna za neutralizaciju ulja. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju može se izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili kao postotak SMK izražen kao % oleinske kiseline.

Slobodne masne kiseline u uzorcima biljnih ulja su određivane primjenom standardne metode (HRN EN ISO 660:1996). Princip metode je titracija ulja (otopljenog u otapalu) sa otopinom



natrij-hidroksida  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ . Udio slobodnih masnih kiselina je izražen kao % oleinske kiseline, a izračunava se prema formuli:

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

V- utrošak otopine NaOH za titraciju uzorka (ml);

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

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

m- masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

### **Određivanje peroksidnog broja (Pbr)**

Jedan od načina određivanja oksidacijskog stanja ulja je određivanje peroksidnog broja, kojim se određuju primarni produkti oksidacije. U ovom ispitivanju peroksidni broj je određen standardnom metodom – Određivanje peroksidnog broja - Jodometrijsko određivanje točke završetka (ISO 3960:2007). Princip određivanja je da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octane kiseline i kloroforma, promješa, te se dodaje KI. Tada se rukom mućka točno jednu minute i zatim se razrjedi 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 broj milimola aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida prisutnih u 1kg ulja ( $\text{mmol O}_2/\text{kg}$ ).

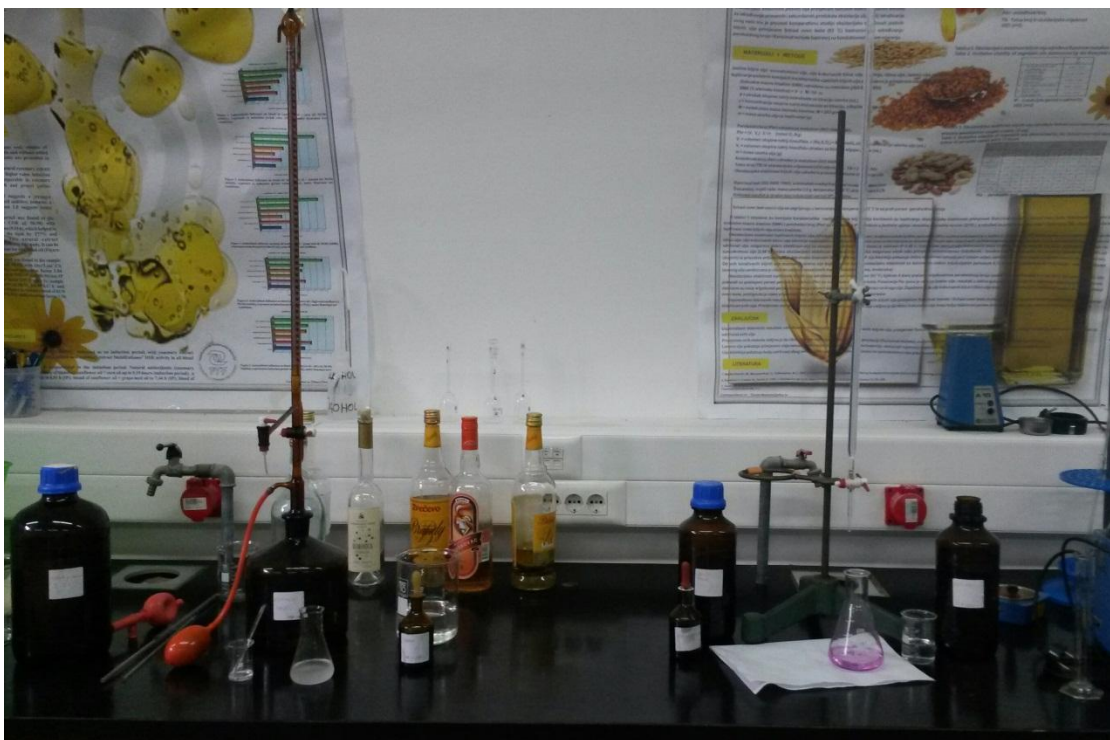
Peroksidni broj izračunava se prema formuli:

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

$V_1$  – volumen otopine natrij- tiosulfata,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$  utrošen za titraciju uzorka ulja (mL);

$V_o$  – volumen otopine natrij- tiosulfata,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$  utošen za titraciju slijepe probe (mL);

$m$  – masa uzorka ulja (g)



**Slika 8** Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK) i peroksidnog broja (Pbr) u uzorcima makovog ulja

### **Određivanje vlage**

Metoda za određivanje vlage i isparljivih tvari u ulju temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri točno definiranim uvjetima. U prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu i izvaganu posudicu (Slika 9) izvagano je 5 g ulja, nakon čega je posudica s podignutim poklopcem stavljena u sušionik na sušenje tijekom 2h pri  $103^\circ \text{C}$ . Poslije sušenja posudica s poklopcem je stavljena na hlađenje do sobne temperature u eksikator. Nakon toga je uzorak izvagan te ponovo stavljen u sušionik 1h. Zatim je proveden postupak hlađenja i vaganja uzorka.

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 i uzorka prije sušenja (g);

$m_2$  – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).



**Slika 9** Posudice s poklopcima u kojima se nalaze uzorci ulja

### **Određivanje netopljivih nečistoća**

Netopljive nečistoće (NN) u biljnom ulju su uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarica). U ovom istraživanju je za određivanje netopljivih nečistoća korištena standardna metoda ISO 663 (1992). Princip rada je taj da je najprije stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje osušen u sušioniku pri 103 °C tijekom 30 minuta, zatim ohlađen u eksikatoru i izvagan. U Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL sa

brušenim grlom i čepom izvagano je 20 g uzorka makovog ulja te dodano 100 mL otapala (petrol – etera). Tikvica je začepljena i dobro promućkana te ostavljena da stoji pri temperaturi 20° C u trajanju od 20 - 30 minuta. Zatim je sastavljena aparatura za vakuum filtraciju te je sadržaj Erlenmayereve tikvice filtriran te ispiran više puta s manjom količinom otapala. Potom je stakleni lijevak sušen u sušioniku pri 103° C tijekom jednog sata, ohlađen u eksikatoru te izvagan.

Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = (m_2 - m_1 / m_0) \times 100$$

$m_0$  – masa uzorka (g);

$m_1$ - masa osušenog filter-lijevka (g);

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

### **Određivanje udjela ulja u pogači**

Udio ulja u sjemenkama maka i u pogači određen je standardnom metodom ekstrakcije ulja po Soxhletu, uz organsko otapalo n-heksan. Aparatura za ekstrakciju sastoji se od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavljen je ekstraktor sa tuljkom u kojem je uzorak, dodano je otapalo i stavljeno hladilo te je provedena kontinuirana ekstrakcija do iscrpljenja pripremljene sjemenke ili pogače maka. U tuljak za ekstrakciju na analitičkoj vagi je odvagano 5 g samljevenog uzorka maka, nakon čega je uzorak zatvoren vatom i stavljen u ekstraktor koji se spoji sa hladilom i tikvicom. Po završetku ekstrakcije, otapalo se predestilira u istoj aparaturi, a zaostalo ulje u tikvici se važe i suši.

Udio ulja izračunava se prema formuli:

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

a- masa tikvice sa uljem (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa ispitivanog uzorka (g).



**Slika 10** Aparatura za ekstrakciju po Soxhlet-u

**Određivanje anisidinskog broja (Abr) i totox broja (TV)**

Anisidinski broj omogućuje direktno određivanje sadržaja neisparljivih karbonilnih spojeva tj. sekundarnih produkata oksidacije, koji su prisutni u ulju, a nastali su razgradnjom primarnih produkata oksidacije (Dimić i Turkulov, 2000). U ovom istraživanju je za određivanje Abr korištena standardna metoda ISO 6885 (2006). Uzorak ulja je otopljen u izooktanu uz dodatak p – anisidina i octene kiseline. Abr je definiran kao povećanje vrijednosti apsorbancije otopine uzorka ulja (1g) u 100 mL miješavine otapala i reagensa (p- anisidina), mjenog na valnoj duljini 350 nm u kiveti od 10 mm. Uzorak je ostavljen stajati 10 minuta na tamnom mjestu, pri sobnoj temperature, nakon čega je mjereno povećanje apsorbancije na 350 nm u uređaju spektrofotometru. Nakon toga je Abr izračunat prema formuli:

$$\text{Abr} = 100 * Q * ( V / m ) * [ 1,2 * ( A1 - A2 - A0 ) ]$$

Gdje je:

Q – konstanta 0,01 (g/mL);

V – konstanta 25 mL;

m – masa uzorka u gramima;

A<sub>0</sub> – apsorbancija ne reaktivne test otopine;

A<sub>1</sub> – apsorbancija reaktivne test otopine;

A<sub>2</sub> – apsorbancija slijepe probe;

1,2 – faktor korekcije za razrjeđenje test otopine dodatkom 1 mL ledene octene kiseline.

TV ulja se određuje računski iz vrijednosti Pbr i Abr. Način izračunavanja je naveden u standardnoj metodi ISO 6885 (2006). Računa se prema izrazu:

$$\text{TV} = ( 2 * \text{Pbr} ) + \text{Abr}$$

Gdje je:

Pbr – peroksidni broj;

Abr – anisidinski broj.

### **Izračunavanje stupnja djelovanja prešanja**

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

Količina prešanog ulja (%) izračunava se primjenom formule:

$$U = U_o - U_p * (a / b) (\%)$$

U- količina prešanog ulja (%);

U<sub>o</sub> - udio ulja u sirovini (%);

U<sub>p</sub> – udio ulja u pogači (%);

a- suha tvar u sirovini (%);

b- suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja (P) izračunava se primjenom formule:

$$P = (U / U_o) * 100 (\%)$$

### **Određivanje temperature i volumena ulja**

Makovo ulje je proizvedeno postupkom hladnog prešanja na pužnoj preši. Provedeno je 14 uzastopnih pokusa pri različitim procesnim parametrima (temperature glave preše, frekvencija elektromotora i veličina otvora za izlaz pogače). Na ovaj način je dobiveno sirovo ulje koje je sakupljeno u odgovarajuću tikvicu pomoću koje je očitani volumen neposredno nakon prešanja,

a pomoću termometra izmjerena temperatura dobivenog ulja. Zatim je uslijedilo prirodno taoženje sirovog ulja u zatvorenoj posudici u mračnom prostoru tijekom 6 dana, nakon čega je provedena laboratorijska vacuum filtracija (Büchner) te izmjeren volumen ulja (hladno prešano makovo ulje) koji predstavlja finalni proizvod.

## **Određivanje kemijskih karakteristika za identifikaciju ulja**

Za ispitivanje sastava ulja i masti te identifikaciju ulja i masti najčešće se koristi određivanje kemijskih karakteristika: saponifikacijski broj, jodni broj, tiocijanogeni broj, hidroksilni broj, neosapunjive tvari.

U ovom istraživanju su za identifikaciju makovog ulja određivane sljedeće dvije karakteristike:

- ❖ Jodni broj (IV);
- ❖ Saponifikacijski broj (SV)

## **Određivanje jodnog broja (IV)**

Jodni broj pokazuje količinu joda u gramima koji se veže na 100 g masti. Iz vrijednosti IV dobije se podatak o stupnju nezasićenosti ulja i masti. Masti sa visokim udjelom nezasićenih masnih kiselina imaju  $IV > 130$ , dok oni sa nižim udjelom masnih kiselina imaju  $IV < 80$ .

U ovom istraživanju je za određivanje vrijednosti IV korištena standardna metoda AOAC 920.185 (1999). Najprije je u tikvicu odvagano 0,2 do 0,4 g ulja i otopljeno u 10 mL kloroforma. Zatim je dodano 25 mL jodnog monobromida, sve je dobro promućkano i ostavljeno tijekom 30 minuta u tamnom prostoru. Zatim je dodano 15 mL KI i oko 150 mL prethodno prokuhane i ohlađene destilirane vode. Titracija je provedena sa 0,1 M natrij tiosulfatom. Nakon toga je dodano 1 – 2 mL otopine škroba i titracija je produžena do pojave plave boje. Na isti način je provedena slijepa proba, ali bez ulja. IV je dobiven prema formuli:



$$\text{Jodni broj} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 0,01269}{c} \cdot 100 \quad (\text{g I}_2 / 100 \text{ g})$$

gdje je:

$V_0$  – volumen utrošene 0,1 M otopine natrij-tiosulfata za titraciju slijepa probe (mL);

$V_1$  – volumen utrošene 0,1 M otopine natrij-tiosulfata za titraciju uzorka (mL);

$c$  – masa ispitivanog uzorka (g).

### **Određivanje saponifikacijskog broja (SV)**

Saponifikacijski broj pokazuje količinu KOH (kalij hidroksida) u miligramima potrebne za osapunjavanje 1 g masti. Masti koje sadrže niže molekularne masne kiseline imaju veći saponifikacijski broj, dok biljna ulja i masti u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline sa 18 C atoma imaju niži saponifikacijski broj.

U ovom radu je korištena standardna metoda AOAC 920. 160 (1999). U tikvicu je odvagano 2 g ulja, zatim je dodano 25 mL 0,5 M kalij hidroksida (KOH), te stavljeno nekoliko staklenih kuglica. To je zagrijavano na vodenoj kupelji oko 30 minuta. Poslije završene saponifikacije dodano je nekoliko kapi 1 % - tnog fenolftaleina u vruću otopinu, a višak KOH je titriran 0,5 M klorovodikom (HCl) do nestanka crvene boje. Saponifikacijski broj je dobiven prema sljedećem izrazu:

$$\text{Saponifikacijski broj} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 28,1}{m} \quad (\text{kg KOH} / \text{g})$$

gdje je:

$V_0$  – volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

$V_1$  – volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju uzorka (mL);

$m$  – masa uzorka (g).

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

## **4. REZULTATI**

**Tablica 1** Utjecaj nastavka na glavi preše koji definira promjer izlaza pogače na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja. Sjemenka maka ima udio ulja 42,19 % i udio vode 6,57 %.

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 6 dana taloženja i vakuum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivne pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
<b>N = 5 mm</b> F = 20 Hz T = 70 °C	0,5	215	125	35	364,69	13,82	8,64	67,24				
<b>N = 7 mm</b> F = 20 Hz T = 70 °C	0,5	185	100	34	327,24	15,64	8,64	62,93				
<b>N = 9 mm</b> F = 20 Hz T = 70 °C	0,5	175	95	34	332,17	17,39	8,54	58,78	0,98	3,26	0,056	0,19
<b>N = 12 mm</b> F = 20 Hz T = 70 °C	0,5	155	90	33	343,25	22,87	8,29	45,79				

N – nastavak na glavi preše koji definira promjer izlaza pogače, (mm)

F – frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše, (Hz)

T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače, (°C)

**Tablica 2** Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja.

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 6 dana taloženja i vakum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivne pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
<b>N = 5 mm F = 20 Hz T = 70 °C</b>	0,5	215	125	35	364,69	13,82	8,64	67,24				
<b>N = 5 mm F = 25 Hz T = 70 °C</b>	0,5	190	115	38	326,44	19,53	8,09	53,71				
<b>N = 5 mm F = 30 Hz T = 70 °C</b>	0,5	195	100	41	328,75	16,07	8,09	61,91	0,98	3,26	0,056	0,19
<b>N = 5 mm F = 35 Hz T = 70 °C</b>	0,5	190	97	43	323,97	16,64	8,17	60,56				

**Tablica 3** Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorisćenje ulja i osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja.

	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon 6 dana taloženja i vakum filtracije (mL)	Temperatura sirovog ulja (°C)	Masa dobivne pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
N = 5 mm F = 20 Hz T = 70 °C	0,5	215	125	35	364,69	13,82	8,64	67,24				
N = 5 mm F = 20 Hz T = 80 °C	0,5	205	125	43	326,69	13,74	8,46	67,43				
N = 5 mm F = 20 Hz T = 90 °C	0,5	200	130	44	316,33	13,68	8,34	67,58	0,98	3,26	0,056	0,19
N = 5 mm F = 20 Hz T = 100 °C	0,5	205	140	41	314,86	12,74	8,3	69,8				

**Tablica 4** Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog makovog ulja

UZORAK	Makovo ulje
Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	0,98
SMK (% oleinske kiseline)	3,26
Anisidinski broj	1,09
% vode	0,056
% netopljive nečistoće	0,19
Totox broj	3,05
Jodni broj (g J <sub>2</sub> /100 g)	135,64
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	192,55

SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;

Pbr – peroksidni broj, mmol O<sub>2</sub>/kg.

## **5. RASPRAVA**



Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja sjemenke maka na iskorištenje i kvalitetu ulja prikazani su u Tablicama 1 – 3.

U Tablici 1 vidljiv je utjecaj nastavka na glavi preše (5, 7, 9, 12 mm) koji definira promjer izlaza pogače na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja. Prije prešanja određen je udio ulja u sjemenkama maka koji je iznosi 42,19% te udio vode 6,57%. Na iskorištenje ulja tijekom prešanja značajan utjecaj ima količina vode u sjemenkama. Svi pokusi prešanja provedeni su sa količinom uzorka sjemenke maka od 0,5kg. Prešanjem sjemenki maka sa otvorom na glavi preše za izlaz pogače od  $N = 5$  mm a konstantnim parametarima frekvencija elektromotora (brzina pužnice) ( $F = 20$  Hz) i temperatura zagrijavanja glave preše ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ), dobiveno je prešanjem 215 mL sirovog ulja temperature  $35^{\circ}\text{C}$ . Nakon 6 dana prirodnog taloženja (sedimentacije) i vakuum filtracije sirovog ulja dobiveno je 125 mL hladno prešanog makovog ulja (finalni proizvod). Analizom ostatka ulja u pogači (nusprodukt prešanja) utvrđena je vrijednost 13,82% te izračunat stupanj djelovanja preše 67,24%. Primjenom većeg otvora na glavi preše, nastavka većeg promjera ( $N = 7$  mm) ostvaren je prešanjem manji volumen sirovog ulja (185 mL), temperature  $34^{\circ}\text{C}$  i manji volumen finalnog ulja nakon taloženja i filtracije (100 mL). Također je analizom pogače utvrđen i veći udio zaostalog ulja u pogači (15,64%) kao i manji stupanj djelovanja preše (62,93%) u odnosu na primjenu nastavka na glavi preše ( $N = 5$  mm). Postavljanjem nastavka na glavi preše još većeg promjera ( $N = 9$  mm) prešanjem sjemenke maka proizveo se još manji volumen sirovog ulja (175 mL) temperature  $34^{\circ}\text{C}$ . Nakon 6 dana taloženja i filtracije sirovog ulja dobili smo 95 mL finalnog hladno prešanog ulja. Zaostatak ulja u pogači je 17,39% te stupanj djelovanja preše 58,78%. Korištenjem nastavka na glavi preše, najvećeg ispitivanog promjera ( $N = 12$  mm) prešanjem je proizveden najmanji volumen sirovog ulja (155 mL), temperature  $33^{\circ}\text{C}$ . Taloženjem 6 dana i filtracijom dobiveno je 90 mL finalnog hladno prešanog makovog ulja što je najmanja količina proizvedenog ulja u ovom dijelu ispitivanja parametara hladnog prešanja na iskorištenje ulja. Utvrđen je analizom i najveći udio zaostalog ulja u pogači (22,87%) te najmanji stupanj djelovanja preše (45,79%). Analizom dobivenih rezultata u ovom dijelu istraživanja utvrđeno je da se primjenom otvora za izlaz pogače promjera 5 mm proizvede veća količina kako sirovog

ulja tako i finalnog hladno prešanog makovog ulja u odnosu na primjenu nastavka većeg promjera 7, 9 i 12 mm.

U Tablici 2 vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora (brzine pužnice) 20 Hz, 25 Hz, 30 Hz i 35 Hz, uz konstantne parametre prešanja: nastavak za izlaz pogače (  $N = 5$  mm) i temperatura glave preše ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ), na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete ulja. Kod ovog istraživanja uočava se da frekvencija elektromotora tj. brzina pužnice tijekom prešanja ima utjecaj na iskorištenje ulja. Prešanjem maka kod brzine pužnice 20 Hz dobivena je najveća količina sirovog ulja i finalnog hladnog prešanog ulja uz najmanji zaostatak ulja u pogači i najveći stupanj djelovanja preše. Porastom frekvencije elektromotora na 25 Hz, 30 Hz i 35 Hz dobiva se podjednak volumen sirovog ulja, ali se postepeno smanjuje volum finalnog ulja na 115 mL (25 Hz), 100 mL (30 Hz) i 97 mL (35 Hz) nakon 6 dana taloženja i filtracije ulja. Razlog ovakvom iskorištenju ulja tijekom hladnog prešanja tumači se tako da se kod male brzine pužnice (20 Hz) masa sirovine tijekom prešanja vremenski duže zadržava u preši što rezultira većom proizvodnjom sirovog ulja.

U Tablici 3 prikazan je utjecaj temperature zagrijavanja glave preše ( $70^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ), kod konstantnih parametara veličine otvora glave preše  $N = 5$  mm i frekvencije elektromotora  $F = 20$  Hz, na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog makovog ulja. Rezultati ukazuju na pojavu da temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke maka. Primjenom temperature glave preše  $70^{\circ}\text{C}$  i  $80^{\circ}\text{C}$  dobivena je jednaka količina finalnog hladno prešanog makovog ulja (125 mL), podjednaki udio zaostalog ulja u pogači, ali je temperatura sirovog ulja veća ( $43^{\circ}\text{C}$ ) kod zagrijavanja glave preše na  $80^{\circ}\text{C}$  u odnosu na  $70^{\circ}\text{C}$ . Zagrijavanjem glave preše na  $90^{\circ}\text{C}$  tijekom prešanja maka dobivena je veća količina finalnog ulja maka (130 mL), manji udio zaostalog ulja u pogači (13,68%) te nešto veći stupanj djelovanja preše (67,58%). Zagrijavanjem glave preše na  $100^{\circ}\text{C}$  proizvedena je najveća količina finalnog ulja (140 mL), temperature  $41^{\circ}\text{C}$  što je unutar granica propisanih prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 41/12. Dobivena je i pogača sa najnižim udjelom zaostalog ulja 12,74% te najveći stupanj djelovanja preše (69,8%). Ova pojava porasta iskorištenja proizvedenog makovog ulja s porastom temperature zagrijavanja

glave preše objašnjava se tako da se prešanjem povećava i procesni tlak što rezultira i boljim cijedenjem ulja tijekom prešanja.

Hladno prešano makovo ulje proizvedeno iz svih faza istraživanja pomiješano je i korišteno za ispitivanje osnovnih parametara kvalitete prema Pravilniku za jestiva ulja i masti (NN 41/12) te karakteristika za identifikaciju ovog ulja (saponifikacijski broj, jodni broj). Rezultati parametara kvalitete makovog ulja vidljivi su u Tablici 4. Izračunati parametri kvalitete ulja peroksidni broj i udio vode u ulju su u skladu sa Pravilnikom, a slobodne masne kiseline i udio netopljivih nečistoća malo su veće vrijednosti od propisanih Pravilnikom. Anisidinski broj i Totox broj ukazuju na dobru kvalitetu makovog ulja. Vrijednosti saponifikacijskog i jodnog broja odgovaraju literaturnim podacima za makovo ulje.

## **6. ZAKLJUČCI**

Na osnovu ispitivanja utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja (nastavka na glavi preše različitog promjera otvora za izlaz pogače, frekvencije elektromotora, temperature zagrijavanja glave preše) sjemenke maka na iskorištenje i kvalitetu ulja doneseni su sljedeći zaključci:

1. Analitičkim metodama određen je udio ulja u sjemenkama maka 42,19% i udio vode 6,57%.
2. Veličina nastavka na glavi preše koji definira promjer izlaza pogače iz preše utječe na iskorištenje ulja kod hladnog prešanja.
3. Primjenom nastavka za izlaz pogača promjera 5 mm dobiven je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog makovog ulja, niži udio zaostalog ulja u pogači te veći stupanj djelovanja preše u odnosu na primjenu nastavka 7, 9 i 12 mm.
4. Korištenjem nastavka promjera 12 mm proizvedena je najmanja količina sirovog i finalnog ulja te najniži stupanj djelovanja preše uz najveći udio zaostalog ulja u pogači.
5. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) tijekom hladnog prešanja maka utječe na iskorištenje ulja.
6. Prešanjem sjemenke maka kod frekvencije elektromotora 20 Hz dobivena je najveća količina sirovog i finalnog hladno prešanog ulja, najmanji zaostatak ulja u pogači i najveći stupanj djelovanja preše.
7. Porastom frekvencije elektromotora na 25 Hz, 30 Hz i 35 Hz postepeno se smanjuje volumen proizvedenog sirovog i finalnog makovog ulja uz smanjenje stupnja djelovanja preše te porasta zaostalog ulja u pogači.
8. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje makovog ulja tijekom hladnog prešanja.
9. Prešanjem sjemenke maka kod temperature zagrijavanja glave preše za izlaz pogače od 100°C dobivena je najveća količina hladno prešanog makovog ulja uz najveći stupanj djelovanja preše i najmanji udio zaostalog ulja u pogači.

10. Proizvedeno hladno prešano makovo ulje je dobre kvalitete, vrijednosti peroksidnog broja i udjela vode su u skladu s Pravilnikom (NN 41/12), a slobodne masne kiseline i udio netopljivih nečistoća malo odstupaju od vrijednosti propisane Pravilnikom.

## **7. LITERATURA**

Aksoy L: Opium poppy (*Papaver somniferum* L.) oil for preparation of biodiesel: Optimization of conditions. *Applied energy*, 88: 4713 – 4718, 2011.

AOAC : Official Methods of Analysis, sixteenth ed. AOAC Internationa, Gaithersburg, 1999.

Azcan N, Ozturk Kalender B, Kara M: Investigation of Turkish poppy seeds and seed oils. *Chemistry of Natural Compounds*, 40: 370 – 372, 2004.

Baydar H, Turgut I: Variations of fatty acid composition ascending to some morphological and physiological properties and ecological regions in oil seed plants. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23: 81 – 86, 1999.

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P: Food Chemistry, Translation from the Fifth German Edition by M.M. Burghagen. Springer, Germany, 2004.

Bernath J, Nemeth E: Chapter 15 Poppy. *Handbook of Plant Breeding*, 4: 449 – 468, 2010.

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

Bozan B, Temelli F: Extraction of poppy seed oil using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Food Science*, 68: 422 – 426 , 2003.

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

Deublein D: Zerkleinerungsmaschinen für die Olsaatenaufbereitung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1988.

Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive. *Tematski zbornik*, Novi Sad, 2002.

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

Dimić E: Hladno ceđena ulja. *Tehnološki fakultete*, Novi Sad, 2005.



Földesi, D., A mák (Papaver somniferum L.), Olaj Szappan Kozmetika, 46 (3): 93-97 (1997).

Herceg N: Ratarstvo gospodarstvo – Industrijsko bilje. FRAM- ZIRAL, Mostar, 2007

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 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.

ISO 6885: Animal and vegetable fats and oils – determination of anisidine value, 2006.

Karleskind A: Oils and fats Manual. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

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

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.

Krist S, Stuebiger G, Unterweger H, Bandion F, Buchbauer G: Analysis of volatile compounds and triglycerides of seed oils extracted from different poppy varieties (Papaver somniferum L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53: 8310 – 8316, 2005.

Kryzmanski J, Jonsson R: Poppy. In: Robbelon, G., Downey, R.K., Ashri, A. (eds.), Oil Crops of the World. Their Breeding and Utilization. New York, NY: McGraw – Hill, Inc., str. 389, 1999.

Luthra R, Singh N: Changes in fatty acid composition accompanying the deposition of triacylglycerols in developing seeds of opium poppy (Papaver somniferum L.). Plant Science, 60: 55 – 60, 1989.

Naude M: Main chemical constituents of fats. Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

NN 41/12. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja. Pravilnik o jestivim uljima i mastima.

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

Özcan MM, Atalay C: Determination of seed and oil properties of some poppy (*Papaver somniferum* L.) varieties. *Grasas y aceites*, 57: 169 – 174, 2006.

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

Prochazka P, Smutka L: Czech Republic as an Important Producer of Poppy Seed. *Agris online Papers in Economics and Informatics*, 4: 35 – 47, 2012.

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

Raie MY: *Sesamum indicum* and *Papaver somniferum* oils. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 87: 358, 1985.

Singh SP, Khanna KR, Dixit BS, Srivastava SN: Fatty acid composition of opium poppy (*Papaver somniferum*) seed oil. *Indian Journal of Agricultural Science*, 60: 358 – 359, 1990.

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

Veselinović S, Turkulov J: Uber die Selbstewarmung der Sonnenblumensaat beim Lagern. *Fat Sci, Technol*, 1988.

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

Wagner, K. H., B. Isnardy, I. Elmadfa, Effects of seed damage on the oxidative stability of poppy seed oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 219 – 224, 2003.