

# Utjecaj parametara prešanja sjemenki crnog kima pužnom prešom na prinos i kvalitetu ulja

---

**Bagarić, Eva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*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:109:697490>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-02**

REPOZITORIJ

**PTF**

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

**dabar**  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Eva Bagarić**

**UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA SJEMENKI CRNOG KIMA  
PUŽNOM PREŠOM NA PRINOS I KVALITETU ULJA**

**DIPLOMSKI RAD**

Osijek, studeni 2021.

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

**Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo**

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija masti i ulja

**Tema rada** je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog Fakulteta Osijek u akademskoj godini 2020./2021. održanoj 24. lipnja 2021.

**Mentor:** prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

**Pomoć pri izradi:** Daniela Paulik, tehnički suradnik

**UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA SJEMENKI CRNOG KIMA PUŽNOM PREŠOM NA PRINOS I KVALITETU ULJA**

Eva Bagarić, 0113141218

**Sažetak:**

U ovom radu istraživana je utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki crnog kima na prinos hladno prešanog ulja te njegovu kvalitetu. Prešanje sjemenki crnog kima provedeno je na laboratorijskoj pužnoj preši za proizvodnju hladno prešanih biljnih ulja. Prešanjem su dobivena tri proizvoda: sirovo ulje, uljni talog i pogača. Prilikom prešanja mijenjani su procesni parametri: frekvencija elektromotora, temperatura grijača glave preše i nastavak za izlaz pogače. Nakon prešanja provedena je sedimentacija (prirodno taloženje) proizvedenog sirovog ulja te vakuum filtracija kako bi se uklonile krute čestice. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete hladno prešanog ulja crnog kima: slobodne masne kiseline, peroksidni broj, udio netopljivih nečistoća i udio vlage. Primjenom plinske kromatografije određen je sastav masnih kiselina u ulju. Dobiveni rezultati istraživanja pokazuju da je prešanje crnog kima primjenom nastavka za izlaz pogače veličine 5 mm, temperature grijača glave preše 110 °C i frekvencije elektromotora 20 Hz proizvedena najveća količina sirovog i hladno prešanog ulja crnog kima. U sastavu masnih kiselina ulja crnog kima dominiraju linolna i oleinska masna kiselina.

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

**Rad sadrži:** 57 stranica

21 slika

7 tablica

31 literaturnu referencu

**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 | mentor        |
| 3. doc. dr. sc. Ante Lončarić     | član          |
| 4. prof. dr. sc. Stela Jokić      | zamjena člana |

**Datum obrane:** 11. studenog 2021.

**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

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

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Technology of Oils and Fats

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. 9 held on June 24, 2021.

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

**Technical assistance:** Daniela Paulik, technical associate

### INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF PRESSING BLACK CUMIN SEEDS BY A SCREW PRESS ON THE YIELD AND QUALITY OF OIL

Eva Bagarić, 0113141218

#### Summary:

This thesis, discusses the influence and quality of process parameters of pressing black cumin seeds on the yield of cold pressed oil. Pressing black cumin seeds was carried out on laboratory screw press for the production of cold pressed vegetable oils. Three products were obtained by pressing: crude oil, sludge oil and cake. During pressing, the process parameters were changed: the frequency of the electric motor, the temperature of the heater of the press head and the extension for the outlet of the cake. After pressing, sedimentation (natural precipitation) of the produced crude oil and vacuum filtration were performed to remove solid particles. Using standard methods, the quality of parameters of cold-pressed black cumin oil were determined: free fatty acids, peroxide value, insoluble impurities content and moisture content. The composition of fatty acids in oil was determined using gas chromatography. The obtained research results show that the pressing black cumin using a 5 mm cake outlet extension, a press heater head temperature of 110 ° C and an electric motor frequency of 20 Hz produced the largest amount of crude and cold-pressed black cumin oil. In the composition of fatty acids black cumin oil is dominated by linoleic and oleic fatty acids.

**Key words:** cold pressing, process parameters , black cumin, black cumin oil

**Thesis contains:** 57 pages  
21 figures  
7 tables  
31 references

**Original in:** croatian

#### Defence 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:** November 11, 2021.

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

Najveće hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci i ljubavi koju mi pružaju kroz cijeli život, pa tako i za vrijeme studiranja. Hvala na svakoj pomoći, savjetu, riječima podrške i na svakom sretnom trenutku.

Posebna zahvala mojoj baki Emiliji bez koje ovo vrijeme studiranja sigurno ne bi bilo ovako uspješno.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama na svakom proživljenom iskustvu i na tome što su doprinijeli da mi studiranje bude, za sada, najbolji i najljepši životni period.

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu na stručnom vođenju pri izradi diplomskog rada. Hvala na pomoći, savjetima i ukazanom povjerenju.

Hvala tehničarki gđi. Danieli Paulik na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada i na ugodnoj atmosferi koja je vladala u laboratoriju.

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA .....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine .....	4
2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine .....	5
2.1.3. Crni kim .....	12
<b>2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA .....</b>	<b>23</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. ZADATAK .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Materijali .....	31
3.2.2. Metode rada .....	35
3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači .....	35
3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja .....	36
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>43</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>47</b>
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>52</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>54</b>

## Popis oznaka, kratica i simbola

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

## **1. UVOD**



Mehaničkim postupkom prešanja dobivaju se hladno prešana ulja, a to su prehrambeni proizvodi koji se dobivaju iz različitih polaznih sirovina. Prešanje se provodi bez zagrijavanja sirovine, uz primjenu visokih tlakova.

Upravo zbog postupka prešanja bez primjene topline, hladno prešana ulja zadržavaju svoje poželjne prirodne sastojke. Produkti koji se dobivaju hladnim prešanjem su sirovo ulje, kao i uljni talog, a nastaje i nusprodukt prešanja, tzv. pogača. Određeni udio netopljivih nečistoća zaostaje u sirovom ulju, a uklanjaju se postupcima sedimentacije, filtracije i centrifugiranja.

Crni kim (*Nigella sativa* L.) je jednogodišnja zeljasta bilja koja pripada porodici žabnjaka (Ranunculaceae). Sjemenke crnog kima su jestive te imaju aromatičan miris i okus, koji je na početku ugodan, a žvakanjem postaje ljutkast. Crni kim svrstava se među najljekovitije biljke svijeta, a za njega je poslanik Muhamed rekao da „liječi sve osim smrti“. Njegovo postojanje poznato je još od rane povijesti čovječanstva, drevni Egipćani koristili su ga kao univerzalni lijek dok su ga Rimljani, osim u ljekovite svrhe koristili kao začim. Crni kim se i danas upotrebljava kao začim u zemljama Bliskog Istoka.

Sjemenke crnog kima doživljavaju popularnost upravo zbog proizvodnje biljnog ulja crnog kima, koje ima mnoge blagodatne te pozitivne učinke na ljudsko zdravlje i prevenciju bolesti. Crni kim se osim u prehrambene, koristi i u kozmetičke svrhe. Pomaže u sprječavanju opadanja kose te pojave peruti, također utječe i na jačanje noktiju i oporavak kože.

Zadatak diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara prešanja sjemenki crnog kima na prinos i kvalitetu ulja. Proces prešanja je proveden na kontinuiranoj pužnoj preši. Tijekom prešanja mijenjana su tri parametra: veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše i frekvencija elektromotora (brzina pužnice). Prešanjem sjemenki dobivena su tri produkta: sirovo ulje, uljni talog te pogača. Određivan je volumen i temperatura sirovog ulja, masa pogače te vrijeme potrebno za prešanje. Određivan je i volumen finalnog ulja koji se dobio nakon što je provedena sedimentacija i vakuum filtracija sirovog ulja s ciljem odvajanja ulja od uljnog taloga.

Osnovni parametri kvalitete ulja koji su propisani Pravilnikom o jestivim uljima i mastima određeni su provedbom standardnih metoda. Određivani su udio vlage, peroksidni broj, udio netopljivih nečistoća, slobodne masne kiseline, jodni broj i saponifikacijski broj. Soxhlet-ovom metodom ekstrakcije ulja određena je količina ulja u sjemenkama crnog kima, količina ulja u pogači zaostaloj nakon prešanja. Ova metoda provodi se u svrhu određivanja efikasnosti proizvodnje hladno prešanog ulja.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Sirovine korištene za proizvodnju biljnih ulja sastavni su dio mnogih sjemenki i plodova. Uljarice pripadaju najrasprostranjenijim kultiviranim biljkama svijeta. Najzastupljenije uljarice su suncokret, soja i repica koje se uzgajaju na stotinama milijuna hektara. Sirovine korištene za proizvodnju ulja trebaju ispunjavati sljedeće zahtjeve:

- moraju imati minimalan udio ulja zbog ekonomski prihvatljivog izdvajanja,
- biljka treba biti pogodna za racionalnu proizvodnju (Čorbo, 2008).

Ulja i masti se dijele prema:

- porijeklu sirovine,
- dominirajućim masnim kiselinama.

Uljarske kulture dijele se na ulja iz mesnatog dijela ploda (maslinovo, palmينو, avokadovo ulje) te na ulja iz sjemena/ploda prema dominirajućim masnim kiselinama:

- laurinske masti i ulja (kokosov orah, palmine koštice),
- masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac),
- ulja palmitinske kiseline (palmينو ulje, pamukovo ulje),
- ulja oleinske i linolne kiseline (sezamovo ulje, suncokretovo ulje, ulje kukuruzne klice),
- ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja, *Camelina sativa L*).

Ulja i masti prema porijeklu biljke dijele se na ulja iz leguminoza kao što su soja i kikiriki, te na ulja krstašica poput slačice ili repice (Čorbo, 2008).

S obzirom na tehnološki postupak primijenjen u proizvodnji postoji podjela ulja na hladno prešana ulja, djevičanska ulja, kao i rafinirana ulja (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/19).

Danas u svijetu postoji velik broj uljarica, približno oko 100 vrsta, a za dobivanje ulja i masti koristi se vrlo mali broj (oko 20 vrsta), i to samo one koje su ekonomski značajne za proizvodnju, a u svom sastavu imaju od 15 do 20 % ulja (Čorbo, 2008).

### 2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Za proizvodnju hladno prešanih i djevičanskih ulja od izuzetne je važnosti kvaliteta polazne sirovine koja se koristi kod proizvodnje ulja. Tijekom hladnog prešanja ne postoji faza koja

omogućuje odstranjivanje nečistoća i nepoželjnih komponenata iz ulja, stoga su kriteriji kontrole kvalitete sirovine strogi.

Kvaliteta sirovine za proizvodnju hladno prešanih ulja obuhvaća nekoliko aspekata, što podrazumijeva:

- garantiranje kvalitete tijekom procesa proizvodnje sirovine,
- osiguravanje kvalitete sirovine prilikom pripreme za izdvajanje ulja,
- očuvanje kvalitete od skladištenja pa sve do prerade i
- onemogućavanje kontaminacije sirovine toksičnim, kao i nepoželjnim tvarima (Dimić, 2005).

Uvjeti za proizvodnju moraju biti zadovoljeni tijekom cijelog ciklusa, stoga treba kontrolirati:

- odabir sirovine,
- uvjete prilikom žetve, sušenja, čišćenja i transporta,
- primjenu kontroliranih uvjeta prilikom skladištenja sirovine,
- uvjete kod proizvodnje sirovine i
- kvalitetu sirovine do prerade kao i tijekom procesa prerade.

S obzirom da gore navedene mjere osiguravaju maksimalnu kvalitetu sirovine, ukoliko dođe do ispunjenja mjera bit će proizvedeno hladno prešano ulje u vidu zakonskih propisa i uvjeta kvalitete (Dimić, 2005).

### **2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine**

Ulje kao finalni proizvod mora imati sve potrebne kvalitete i udovoljiti propisima, stoga je neophodna kontrola kvalitete sirovine. Tijekom prijema provodi se ispitivanje dopremljene sirovine s ciljem:

- dobivanja potpune slike kvalitete šarže,
- utvrđivanja pogodnosti sirovine za proizvodnju ulja,
- utvrđivanja tehnološke kvalitete za uvjete prešanja,
- stvaranja jednolične mase sirovine koja sadrži jednu ili više šarži koje imaju istu, ili barem sličnu kvalitetu (Dimić, 2005).

Sjemena masa može sadržavati i različite uzročnike kvarenja kao što su primjese, mikroorganizmi i živi insekti. Na biokemijske procese u sirovini utječe i količina vlage i zraka, stoga je potrebno provesti kompletnu kontrolu kvalitete sirovine, koja podrazumijeva kontrolu tehnološke kvalitete, kontrolu kemijske kvalitete kod sjemene mase, kontrolu mikrobiološke kvalitete kao i zdravstveno-higijenske ispravnosti te kontrolu fiziološkog stanja što obuhvaća kontrolu senzorskih svojstava (Dimić, 2005).

### **Senzorska kvaliteta sirovine**

Opći dojam o zdravstvenom, fiziološkom stanju te o svježini sirovine kod proizvodnje hladno prešanih ulja stvara se nakon senzorske analize sirovine. Svježina sirovine presudan je čimbenik pri procesu proizvodnje hladno prešanih ulja.

S obzirom da svaka vrsta, sorta, kao i hibrid sirovine imaju karakterističnu boju, svako odstupanje od te karakteristične boje ukazuje na promjenu kvalitete polazne sirovine. Na promjenu kvalitete polazne sirovine ukazuje svako odstupanje od karakteristične boje. Nekarakteristična boja može biti čimbenik koji upućuje na pojačano prisustvo nedozrele sirovine, veću količinu različitih primjesa kao ili na proces samozagrijavanja sjemenki tijekom skladištenja sirovine. Do procesa samozagrijavanja zrnene mase dolazi spontano zbog fizioloških promjena i oslabljene predaje topline sjemenu u okolini što za posljedicu ima povećanje temperature i sadržaja vlage. Samozagrijavanje može biti posljedica neadekvatnog čuvanja, tj. skladištenja sirovine koja nije po propisanim uvjetima. Promjenu boje također može uzrokovati i razvitak mikroorganizama na samoj površini sirovine te se mogu razviti npr. plijesni. Ukoliko se proizvodi ulje iz sirovine koja ima nekarakterističnu boju, rezultat će biti sirovo ulje slabije kvalitete i tamnije boje. Boja sirovine određuje se vizualnim promatranjem presjeka sirovine, kao i same sirovine (Dimić, 2005).

Okus mnogih sirovina za proizvodnju ulja definira se kao neutralan, ili može biti karakterističan vrsti sirovine. Okus koji je karakterističan za sirovinu uglavnom je pokazatelj kvarenja, a nekarakteristični okusi su: oštar, sladak, gorak, kiseli. Okus na užeglo je iznimno nepoželjan i nije svojstven sirovinama za proizvodnju ulja. Nekarakteristični okusi posljedica su enzimskih, oksidacijskih, hidrolitičkih ili mikrobioloških kvarenja zbog kojih dolazi do razgradnje lipida, fosfatida, proteina i drugih tvari od kojih je sirovina sačinjena. Okus sirovine

određuje se žvakanjem sjemenki u različitim dijelovima usne šupljine, a sjemenke trebaju biti očišćene i oljuštene (Karlović i Andrić, 1996).

Senzorsko svojstvo mirisa karakteristično je za svaku sirovinu, te ga je teško definirati. S ciljem procjene kvalitete sirovine najvažnije je ustvrditi odakle potiče miris koji nije karakterističan za sirovinu. Treba otkriti uzrok zbog kojeg je došlo do nekarakterističnog mirisa i provjeriti je li pojava mirisa uzrokovao razvitak mikroorganizama i plijesni na površini sirovine ili prisustva štetočina. Pojava nekarakterističnog mirisa može potjecati i iz okoline gdje je sirovina čuvana, npr. miris vozila, skladišta, aromatičnih primjesa, biljaka i dr. Trljanjem sjemenki između dlanova, a zatim naknadnim mirisanjem određuje se miris sirovine. Sirovinu je moguće i zagrijati radi bolje učinkovitosti određivanja mirisa jer miris zagrijavanjem postaje intenzivniji (Karlović i Andrić, 1996).

Procjena senzorske kvalitete sirovine od velike je važnosti za proizvodnju hladno prešanih ulja jer se procjenom dobiva opći dojam o svježini sirovine, kao i o zdravstvenom i fiziološkom stanju, no potrebno je naglasiti da je metoda subjektivna (Dimić, 2005).

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

Odredbe važećeg zakona služe za provjeru zdravstveno higijenske ispravnosti sirovine. Važan naglasak je na tome da se način uzimanja uzorka za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti znatno razlikuje od uzimanja uzorka za ispitivanje kvalitete sirovine. Kod uzimanja uzorka za provjeru kvalitete sirovine važno je da uzorak bude reprezentativan, s druge strane, kod provjere zdravstvene ispravnosti nije nužan reprezentativan uzorak, već zdravstvena ispravnost svakog uzorka u svrhu zaštite zdravlja potrošača. Određeni su posebni propisi koju služe za provjeru sadržaja mikroorganizama koji su patogeni, kao i za provjeru otrovnih spojeva, metala i pesticida koji se mogu pronaći u sirovinama (Karlović i Andrić, 1996).

### **Tehnološka kvaliteta sirovine**

Tehnološka kvaliteta sirovine utvrđuje se na bazi rezultata kemijskih analiza za određivanje tri glavna čimbenika u koje ubrajamo sadržaj ulja, vlage i nečistoća. Osim ova tri osnovna parametra u svrhu tehnološke kvalitete sirovine može se određivati omjer ljuske i jezgre, ali i sadržaj proteina i celuloze (Dimić, 2005).

### Sadržaj vlage

Količina slobodne, kao i vezane vode definira se kao sadržaj vlage, te se izražava u postotcima. Važno je utvrditi sadržaj vlage kako bi sirovina mogla biti sigurno skladištena, a kvaliteta ulja postojana. Vremenski uvjeti koji egzistiraju tijekom žetve definiraju sadržaj vlage, ali i o stupanj zrelosti sirovine (Dimić, 2005). Povećan udio vlage u sirovini znači manji udio suhe tvari što za posljedicu daje smanjenu ekonomsku vrijednost uljarice. Potrebno je regulirati sadržaj vlage iz razloga što visok sadržaj vlage u sirovini uzrokuje neželjene promjene, kao što su:

- ubrzanje mikrobiološkog kvarenja, npr. rast plijesni ili drugih mikroorganizama,
- ubrzanje hidrolitičkih procesa što uzrokuje povećanje stupnja kiselosti ulja,
- nekarakterističan miris i okus sirovine,
- povećana razgradnja organskih tvari, što uzrokuje smanjenje određenog udjela suhe tvari,
- samozagrijavanje zrnene mase zbog intenzivnih biokemijskih procesa, poput disanja sirovine (Veselinović i Turkulov, 1988).

Kritična vlaga predstavlja graničnu vrijednost iznad koje dolazi do početka intenzivnih biokemijskih procesa. Veći sadržaj ulja u sirovini znači manju vrijednost kritične vlažnosti. Svrha proizvodnje jestivih biljnih ulja je sprječavanje gore navedenih neželjenih procesa, a da bi taj cilj bio postignut sirovinu je potrebno osušiti ispod kritične vlažnosti prije skladištenja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Metode pomoću kojih se određuje sadržaj vlage dijele se na referentne i rutinske, a najraširenija standardna metoda je gravimetrijska metoda (ISO 665:2003.). Metoda je izuzetno točna, no provedba metode je dugotrajna.

### Sadržaj ulja

Jedan od važnijih indikatora kvalitete sirovine za izračun ekonomske i materijalne bilance prerade je sadržaj ulja u sirovini. Sadržaj ulja u sirovini određuje se pomoću standardne referentne metode ekstrakcije ulja organskim otapalom, zatim se sadržaj ulja odredi gravimetrijski, a rezultat se iskazuje u postotcima (ISO 659:2003).

### **Sadržaj nečistoća**

Sve strane tvari koje se mogu pronaći u masi sirovine koja služi za proizvodnju ulja nazivaju se nečistoćama. Podrijetlo nečistoća može biti organsko i anorgansko. Pod organske nečistoće podrazumijevaju se dijelovi biljke, strano sjeme i sl., dok se u anorganske nečistoće ubrajaju komadići metala ili stakla, zemlja, prašina i sl. Nečistoće se iz uzorka izdvajaju ručnim prebiranjem upotrebom pincete što je referentna metoda (ISO 658:2003) ili brzom metodom prosijavanja i aspiracije (Karlović i Andrić, 1996).

### **Sadržaj ljuske**

Omotač građen od celuloze koji za ulogu ima zaštitu jezgre od različitih vanjskih utjecaja naziva se ljuska. Odnos ljuske i jezgre, tj. količina ljuske u sirovini bitna je kod proizvodnje hladno prešanih ulja jer ima utjecaj na:

- efikasnost prešanja,
- senzorska svojstva i kvalitetu ulja i
- količinu proteina koje sadržava pogača (Dimić, 2005).

Ljusku je prije prešanja potrebno ukloniti jer tijekom procesa prešanja može doći do apsorpcije veće količine ulja. Također, važni parametri koji imaju utjecaj na ljuštenje sirovine su debljina i tvrdoća ljuske te otpornost na pucanje. Uređaj koji će se koristiti za ljuštenje bira se na osnovu navedenih parametara (Turkulov i sur, 1983).

### **Kemijska kvaliteta sirovine**

Kiselost i oksidacijsko stanje ulja su najbitniji čimbenici kemijske kvalitete sirovine koja je namijenjena za prešanje i proizvodnju ulja. Ta dva pokazatelja presudna su pri odluci pogodnosti sirovine za prešanje. Biljna ulja i masti su podložna nepoželjnim promjenama i kvarenju koje za posljedice ima stvaranje razgradnih produkata koji pogoršavaju senzorska svojstva te nastajanje štetnih spojeva za ljusko zdravlje kao što su slobodni radikali i peroksidi. Dvije najvažnije vrste kvarenja ulja su hidrolitička razgradnja i oksidacija ulja (Dimić, 2005).



### **Hidrolitička razgradnja**

Hidrolitička razgradnja, tj. hidrolitičko kvarenje je razgradnja triglicerida koje se odvija uz prisustvo vode djelovanjem lipolitičkih enzima, tj. lipaze, a posljedica je oslobađanje slobodnih masnih kiselina, mono- i diglicerida i glicerola. Potrebno je voditi računa o povećanom sadržaju vlage i temperature, ukoliko ti parametri nisu u prihvatljivim vrijednostima, pospješuju proces razgradnje te se kiselost ulje povećava. Hidrolitičko kvarenje uglavnom se pojavljuje u samoj sirovini, što znači da je potrebno pravilno skladištiti sirovinu (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Određivanjem udjela slobodnih masnih kiselina (SMK) određuje se stupanj nastalih hidrolitičkih promjena. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19) u hladno prešanim i djevičanskim uljima udio slobodnih masnih kiselina ne smije biti viši od 2 %.

Kiselinski broj su miligrami KOH potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u jednom gramu ulja. Kiselost ulja može se izraziti na više načina: kao udio slobodnih masnih kiselina, kao kiselinski broj ili kao kiselinski stupanj (Dimić, 2005).

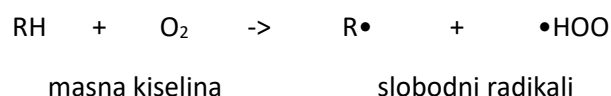
### **Oksidacija ulja**

Najpoznatiji i najučestaliji uzročnik kvarenja jestivih ulja i masti je upravo oksidacija ulja. Djelovanjem kisika koji se nalazi u zraku na nezasićene masne kiseline dolazi do oksidacije ulja. Sve vrste ulja i masti sadrže nezasićene masne kiseline, neke više, neke manje, te se zbog toga kod svih vrsta ulja i masti javlja autooksidacija kao oblik kvarenja. Brzina reakcije autooksidacije ulja ovisi o više parametara, a oni su: postupak proizvodnje, sastav ulja, uvjeti skladištenja te količina prooksidansa i antioksidansa koji mogu ubrzati ili usporiti ovu reakciju. Upravo zbog vezanja kisika na nezasićene masne kiseline, veći udio polinezasićenih masnih kiselina biti će uzročnik bržih oksidacijskih promjena u ulju. Prooksidansi ubrzavaju proces kvarenja ulja, a najistaknutiji su svjetlost, tragovi metala, kao i povišena temperatura (Martin-Polvillo i sur., 2004). Prema Fregi i sur., (1999) slobodne masne kiseline također ubrzavaju proces oksidacije ulja.

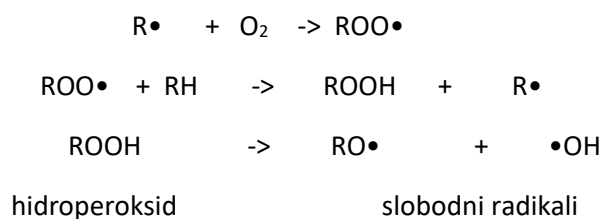
Primarni i sekundarni produkti oksidacije nastaju tijekom reakcije oksidacije ulja. Hidroperoksidi i peroksidi definirani su kao primarni produkti oksidacije, a ketoni i aldehidi nastali razgradnjom hidroperoksida ubrajaju se u sekundarne produkte.

Faze autooksidacije ulja:

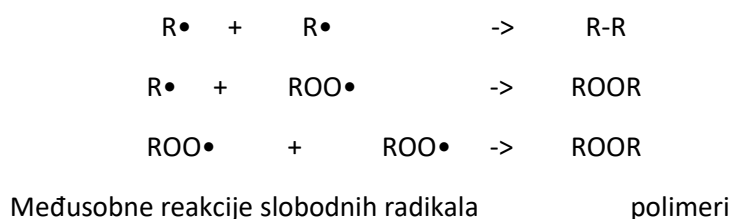
**a) Početak reakcije**



**b) Tijek reakcije**



**c) Završetak reakcije**



**Slika 1** Faze autooksidacije biljnih ulja (Ergović Ravnačić, 2017).

Oksidacija ulja lančana je reakcija koja je odvija u više faza, a za posljedicu ima stvaranje slobodnih radikala. U prvoj fazi reakcije kisik iz zraka veže se na nezasićene masne kiseline (RH) i te nastaju slobodni radikali masnih kiselina (R·). Kod druge faze, dolazi do vezanja kisika na slobodne radikale masnih kiselina (R·) te dolazi te nastaju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO·). Hidroperoksidi se uslijed svog labilnog stanja u daljnjem procesu razgrađuju na sekundarne produkte kao što su RO·, ROO· i dr. Nastavak lančane reakcije odvija se dok ne dođe do međusobne reakcije slobodnih radikala koji će stvoriti neaktivne polimere (Ergović Ravnačić, 2017).

Količina primarnih produkata oksidacije ispituje se metodom određivanja peroksidnog broja (Pbr). Metoda određivanja peroksidnog broja od iznimne je važnosti jer razgradni produkti oksidacije i u malim udjelima daju užegli okus ulju te dolazi do narušavanja senzorskih svojstava ulja, a samim time smanjenja kvalitete ulja (Broadbent i Pike, 2003).

### 2.1.3. Crni kim

*Nigella sativa* L. ili crni kim jednogodišnja je zeljasta biljka iz porodice žabnjaka (*Ranunculaceae*). Raste u cijelom svijetu, a prirodno je rasprostranjena na području južne i jugoistočne Azije, gdje se često i kultivira. Latinsko ime roda *Nigella* potiče od latinske riječi *niger* što znači crn, zbog boje sjemenki. Ime vrste *sativa* također potiče iz latinskog te u prijevodu znači kultivirana. Poznata je pod nazivima pitoma crnjika i crni kumin. Stabljike biljke crnog kima su uspravne te mogu rasti do 30 cm visine ( Al-Jassir MS, 1992) Cvjetovi su hermafroditni što znači da sadrže i tučak i prašnike, a sastavljeni su od bijelih do blijedoplavih latica. Plod je velika kaspula koja u više odjeljaka sadrži brojne crne sjemenke. Biljka cvjeta u lipnju i srpnju, a dozrijeva u rujnu. Korištena je još u drevnim vremenima u Egiptu, a danas je se smatra jednom od najdjelotvornijih ljekovitih biljaka koja služi za prevenciju, ali i liječenje različitih zdravstvenih poteškoća (Pahlow, 1989).



**Slika 2** Cvijet biljke crnog kima

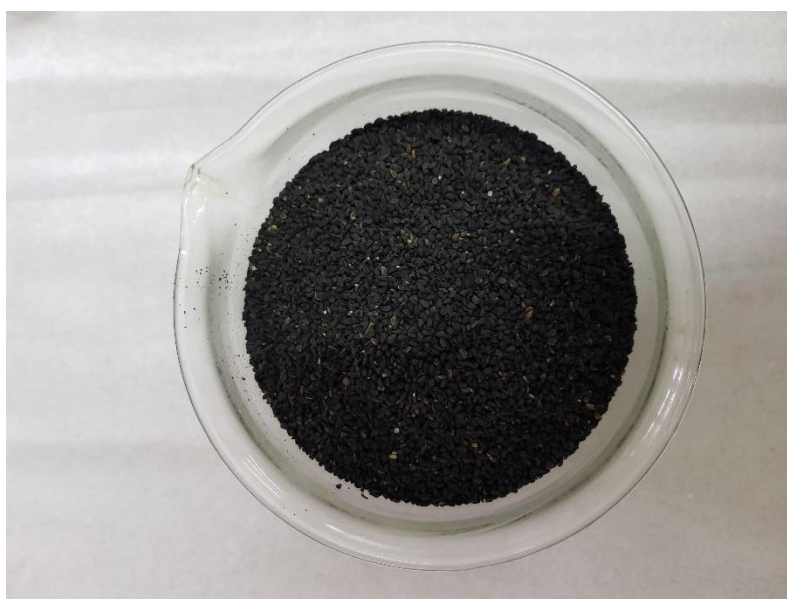
#### **Kemijski sastav**

Sjemenke crnog kima u svom sastavu sadrže različite skupine spojeva, od kojih prevladavaju proteini koji čine 20-30 % sastava sjemenki, ugljikohidrati koji čine preko 30 % sastava te ulje koje u sastavu sudjeluje sa 30-35 %. U ulju su najdominantniji neutralni lipidi, dok su glikolipidi i fosfolipidi prisutni u malom postotku. Masne kiseline su u ulju zastupljene prema specifičnom uzorku. Dihomolinolna kiselina (11,14-cis, cis eikozadienska kiselina) izdvaja se kao izuzetno zanimljiva jer nije prisutna u jestivim uljima, a karakteristična je za rod *Nigella*. Također, s obzirom da se nalazi u udjelu od 2 do 5 % može imati bitnu ulogu pri ocjenjivanju autentičnosti proizvoda kao karakteristična kiselina. Najdominantnija masna kiselina u sjemenkama crnog kima je linolna kiselina s udjelom većim od 50 %. S obzirom na zastupljenost, linolnu kiselinu slijedi oleinska s udjelom većim od 20 %, te zatim palmitinska s

udjelom oko 12,5 %. Stearinska i eikozadienska kiselina u sastavu sudjeluju s udjelom manjim od 3 %, što se može vidjeti prikazom na **Tablici 1** (Akram Khan, 1999.).

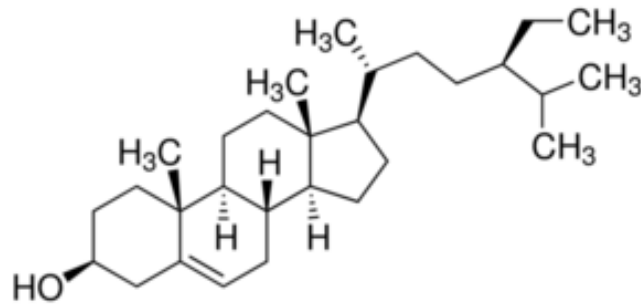
**Tablica 1** Prosječni udjeli masnih kiselina u ulju sjemenki crnog kima

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



**Slika 3** Sjemenke crnog kima

Fitosteroli su vrlo važni poželjni sastojci biljnih ulja. Djelovanje na smanjenja apsorpcije kolesterola u ljudskom organizmu predstavlja najbitnije svojstvo fitosterola. Rezultati različitih istraživanja vezanih uz fitosterole kažu da ukoliko je unos fitosterola zadovoljavajući, doći će do smanjenja apsorpcije kolesterola iz hrane u tankom crijevu ljudskog organizma. Najzastupljeniji sterol pronađen u sjemenu ulja crnog kima je  $\beta$ -sitosterol, zatim stigmasterol i kampesterol, a ostali steroli koji se nalaze u ulju su kolesterol,  $\Delta$ 5-avenasterol,  $\Delta$ 7stigmasterol i  $\Delta$ 7-avenasterol ( Gharby S .i sur., 2015).



**Slika 4** Strukturna formula molekule  $\beta$ -sitosterola

### Upotreba i djelovanje crnog kima

Već duže vrijeme crni kim je dokazano učinkovit u liječenju zdravstvenih problema. Mnogi rezultati istraživanja potvrdili su njegovu učinkovitost i višestruke farmakološke učinke, a mnoge znanstvene studije još uvijek istražuju mehanizam djelovanja pojedinih sastojaka (Bhakare HA i sur., 1993).

Primjetne farmakološke aktivnosti ulja crnog kima koje su za sada otkrivene i opisane su:

- protuupalno djelovanje,
- imunomodulatorno djelovanje,
- antitumorsko djelovanje,
- antidijabetičko djelovanje,
- gastroprotektivnu i hepatoprotektivna aktivnost
- antihipertenzivno djelovanje,
- antimikrobno djelovanje,
- prevenciju oksidativnih oštećenje u organizmu,
- antihistaminsko djelovanje (Khare CP, 2004)

Iako je broj kliničkih studija još uvijek nedovoljan za praktičnu primjenu crnog kima u cijelom nizu navedenih učinaka, danas se preporuča oralno liječenje raznih zdravstvenih problema. Vjeruje se da pomaže kod gastrointestinalnih problema (grčevi, probavne smetnje, infekcije i hemoroidi), autoimunih bolesti (multipla skleroza), dijabetesa i određenih vrsta karcinoma. No, uobičajena praksa još uvijek uključuje mali raspon primjene crnog kima, pa se najčešće koristi kod oslabljenog imuniteta, kao i za liječenje i ublažavanje simptoma upalnih bolesti,

poput astme, alergijskog rinitisa i atopijskog dermatitisa. Sve se više koristi za liječenje i njegu kože.

Ljekovito djelovanje ulja crnog kima ovisi o sinergiji svih njegovih sastojaka, a uz svaku od njih povezuju se različita djelovanja (Dehkordi FR, Kamkhah AF, 2008)

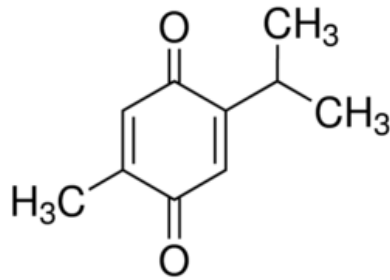
Protuupalni i analgetički učinak pripisuju se djelovanju timokinona, a cjelokupnom učinku pridonose aktivnosti nigelona i timohidrokinona.

Prvo iznošenje antikancerogene aktivnosti crnog kima dogodilo se na : "*The 4th International Conference on Islamic Medicine*" u Kuvajtu 1986. godine. Nakon iznošenja antikancerogeni učinci ispitivani su *in vitro*, na stanicama raka i *in vivo* na pokusnim životinjama. Dokazan je citotoksični učinak navrste tumoroznih stanica koje u svom sastavu imaju timokinon i ditimokinon.

Ulje crnog kima ima antagonističko djelovanje na gram-pozitivne bakterije što se povezuje s biološkom aktivnosti timohidrokinona (Badary, 2001) .

Timokinon je najznačajniji za antioksidativnu aktivnost, a također ima ulogu zaštite stanica od toksičnog djelovanja nekih lijekova protiv karcinoma kao i nekih toksina. Karvakrol i 4-terpineol također su bitni za antioksidativno djelovanje.

Pokusima na štakorima dokazano je da timokinon također ima i hepatoprotektivno djelovanje. Važnu ulogu ima i pri ostvarivanju antihistaminskog učinka ulja crnog kima, iako je u toj ulozi vjerojatno ključno prisustvo nigelona, polimernog oblika timokinona. Nigelon je pokazuje djelovanje u profilaksi bronhijalne astme i astmatičnog bronhitisa, dok bolji učinak ima kod djece nego kod odraslih. Rezultati velikog broja istraživanja dokazuju najvažniju ulogu timokinona u farmakološkoj aktivnosti ulja crnog kima. Iz toga proizlazi i nužnost kontrole njegovog udjela u eteričnom ulju i proizvodima koji ga sadrže. Iako se prema literaturnim podacima udjeli timokinona u uljima sjemenki *Nigella sativa* L. kreću u rasponu od 0,1-2,5 %, najveći broj analiziranih uzoraka ne prelazi vrijednosti od 1%, odnosno najčešće ga ima 0,1-0,6 %. Udjeli timokinona i drugih kinonskih derivata najčešće određuju se metodama koje koriste tehniku tekućinske kromatografije visokog učinka (HPLC) (Chakravatry, 1993).



**Slika 5** Strukturna formula timokinona

Sjemenke ili ulje crnog kima u arapskoj narodnoj medicini koriste se za liječenje hipertenzije u kombinaciji s medom ili češnjakom, a mogu se koristiti i same. Učinkovitost takve primjene ispitivana je u raznim pokusima koji su pokazali da eterično ulje crnog kima, a posebno timokinon, u ovisnosti o primijenjenoj dozi, pozitivno utječu na smanjenje tlaka i broja otkucaja srca. Utjecaj na smanjenje sistoličkog i dijastoličkog tlaka kao i na smanjenje koncentracije ukupnog i LDL kolesterola ima i ekstrakt sjemenki crnog kima .

Gastroprotektivno djelovanje crnog kima je također izraženo u pojedinim stanjima te se zasniva na aktivnosti timokinona.

Sinergističkim djelovanjem sastojaka sjemenki i ulja crnog kima ostvaruju se i određeni učinci na različite biokemijske parametre kod sindroma inzulinske rezistencije pa je tako, adekvatnim unosom ulja ili pripravaka s crnim kimom, moguće utjecati i na smanjenje koncentracije glukoze u krvi.



**Slika 6** Sjemenke i ulje crnog kima

## 2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

S ciljem dobivanja što kvalitetnijeg jestivog hladno prešanog i djevičanskog ulja nužna je zadovoljavajuća kvaliteta sirovine koja će biti podvrgnuta preradi. Adekvatna kvaliteta sirovine postiže se kvalitetno obavljenom žetvom ili sakupljanjem plodova, kao i kvalitetnim čišćenjem i sušenjem, a zatim skladištenjem pri optimalnim uvjetima (Dimić, 2005).

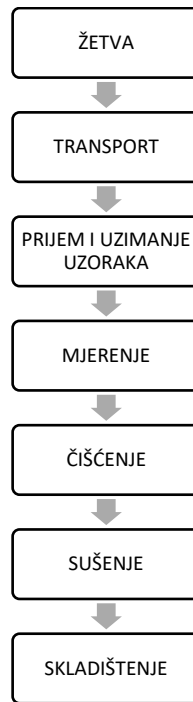
Svrha skladištenja sjemena uljarice je očuvanje najvrijednijih sastojaka sirovine kroz određeni vremenski period, a u ovom slučaju to su ulje, proteini i druge nutritivne komponente. Dva glavna razloga za uzgajanje uljarica su:

- dobivanje što kvalitetnijeg ulja s dva aspekta – biološkog i tehnološkog,
- dobivanje pogače i sačme nakon izdvajanja ulja jer one predstavljaju vrijedne proteinske namirnice (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980).

Za provedbu uspješnog skladištenja potrebno je obratiti pažnju na žetvu, transport, ali i pripremu sirovine za skladištenje. Pripremi i skladištenju uljarica mora se pristupati pažljivo i odgovorno jer su to osjetljive tehnološke operacije koje mogu prouzrokovati velike gubitke ukoliko nisu provedene na adekvatan način. Da bi se sjemenke mogle uspješno skladištiti nužno je:

- izvršiti žetvu u tehnološkoj zrelosti te smanjiti količinu oštećenih zrna i stranih primjesa,
- izvršiti sortiranje zrna po veličini,
- čuvati zrno na niskim temperaturama,
- provesti uspješan transport do skladišta te koristiti uređaje koji će minimalno oštetiti sjemenke,
- sjemenke osušiti ispod kritične vlažnosti,
- spriječiti razvoj mikroorganizama koji mogu rasti na površini zrna te uništiti štetnike u prostorijama gdje će se sirovina skladištiti (Čorbo, 2008), (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980).





**Slika 7** Shema pripreme sirovine za skladištenje

### Žetva uljarica

U svrhu osiguravanja povoljne kvalitete sirovine bitno je obaviti pravilnu i dobru žetvu. Važno je da se žetva obavi za vrijeme tehnološke zrelosti sjemenke uljarice jer je tada sadržaj slobodnih masnih kiselina najniži. Također, od velike važnosti je i vlaga sjemenke koja bi trebala iznositi 10-14 %. Ako je vlaga sjemenki ispod 6 %, nastati će veći broj oštećenih zrna. S druge strane, povećanjem vlage povećava se i količina mehaničkih nečistoća.

S ciljem smanjenja gubitaka pri žetvi i očuvanja kvalitete sjemenki potrebno je voditi računa o periodu prije žetve (klimatski uvjeti, biljne bolesti, korov, insekti, izlomljene biljke), periodu tijekom žetve (veličina sita, rad i brzina uređaja, način provedbe žetve) te o periodu nakon žetve (biološke i biokemijske reakcije u sjemenkama) (Dimić, 2005).

Zbog sprječavanja pogoršanja kvalitete ulja od izuzetne je važnosti promatranje bioloških i biokemijskih procesa u sjemenkama nakon žetve s ciljem sprječavanja narušavanja kvalitete ulja. Djelovanjem insekata, glodavaca, ptica i mikroorganizama dolazi do bioloških oštećenja. Također, klijanje sjemenki može dovesti do dodatnih bioloških oštećenja. Biokemijski procesi koji se odvijaju u sjemenkama su oksidacija i hidroliza, a na njih utječu uvjeti skladištenja s naglaskom na vlagu i temperaturu, stoga propusti tijekom skladištenja mogu uzrokovati velike

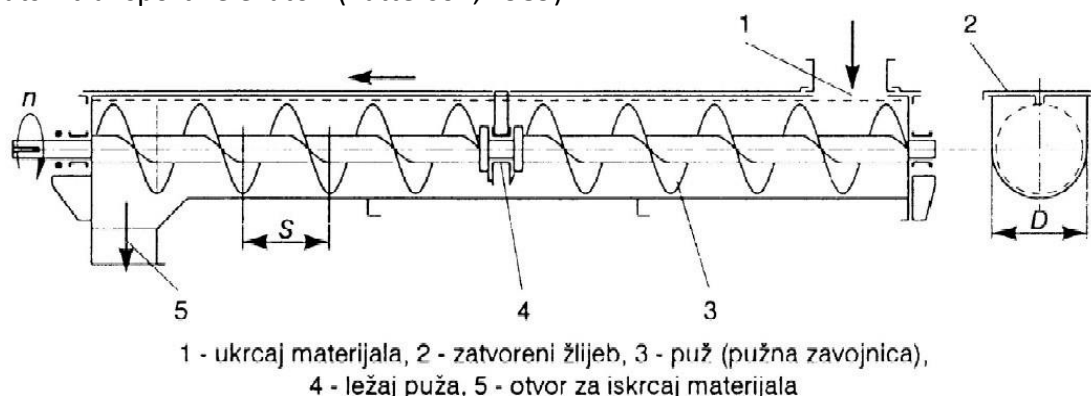
posljedice. Biokemijski procesi imaju jače djelovanje kod oštećenih, izlomljenih ili izgnječanih sjemenki, stoga je važno žetvu obaviti sa što manje oštećenja sjemenki. Također, biokemijski procesi mogu se uspješno usporiti, ali se ne mogu potpuno ukloniti (Bockisch, 1998).

### Transport

Za transport uljarica koriste se sredstva javnog prometa kao što su kamioni, traktori, željeznice i brodovi. Ekonomski najisplativiji transport je pomorski jer su u mjestima gdje je pomorski transport moguć tvornice izgrađene u blizini luke, dok je najzastupljeniji oblik transporta cestovni. Transport zrna od mjesta žetve do skladišta treba se obaviti u što kraćem mogućem roku te pri tome treba voditi računa da ljuštenje i lomljenje budu svedeni na minimum (Oštrić-Matijašević, Turkulov, 1980).

Važno je da transport bude uspješno obavljen unutar pogona, kao i do skladišnih prostora. Također je bitan uspješan transport od skladišta do mjesta prerade. U svim fazama transporta uljarica, bitno je oštećenja svesti na najmanju moguću razinu. U ovisnosti o tome je li sirovina u rasutom stanju ili u vrećama ovisit će vrsta transporta. Pneumatski uređaji ili elevatori koriste se za istovar sirovina koje su u rasutom stanju, dok se dizalice s hvataljkama koriste za sirovine koje se nalaze u vrećama (Rac, 1964).

Horizontalni i vertikalni transport obavljaju se pomoću različitih tipova uređaja kao što su transporteri s beskonačnom trakom, lančasti transporteri, pužni transporteri, protočne cijevi, pneumatski transport i elevatori (Patterson, 1989).



**Slika 8** Shema pužnog transportera

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

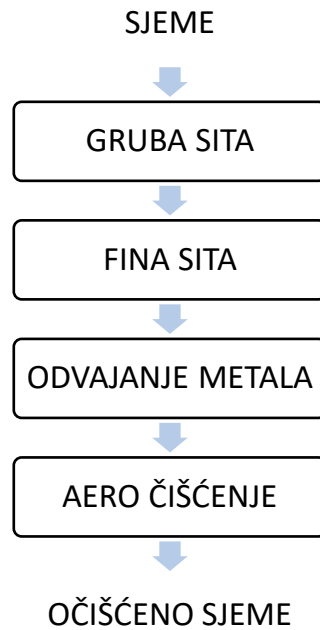
Nakon procesa proizvodnje hladno prešanog ulja ne provodi se proces rafinacije, stoga ne postoji način naknadnog popravljivanja kvalitete dobivenog ulja. Iz tog je razloga od izuzetne važnosti provesti kontrolu sirovine, s obzirom da sirovina izravno utječe na kvalitetu ulja. Osnovna kontrola obuhvaća provjeru zdravstvene ispravnosti kao i provjeru kemijske i tehnološke kvalitete, a glavni cilj je utvrditi je li sirovina spremna za daljnju preradu (Dimić, 2005).

Prijem sirovine kreće kontrolom zdravstvene ispravnosti. Ako se dokaže da je sirovina ispravna, odvija se kontrola kemijsko-tehnološke kvalitete. Da bi kontrola bila ispravna uzimaju se dijelovi ukupne isporuke, to jest, ukupne količine sirovine za preradu (Dimić, 2005).

### **Čišćenje sirovine**

Čišćenje sjemenki potrebno je obaviti na ulazu u skladište, prije i nakon sušenja te prije prerade. Nečistoće mogu uzrokovati negativne posljedice kao što su štetno djelovanje na uskladištenu sirovinu, pogoršanje kvalitete ulja ili oštećenje uređaja prilikom prerade, stoga ih je potrebno odstraniti. Nečistoća utječu na smanjenje sadržaja ulja u sjemenu, dok s druge strane, ukoliko zaostanu u pogači, nakon tehnoloških procesa prerade umanjuju vrijednost pogače i primaju vlagu te tako dolazi do oštećenja strojeva prilikom prerade, stoga je važno odstraniti nečistoće prije procesa prerade. U sirovini se mogu naći organske i neorganske nečistoće. Organske nečistoće imaju veću vlažnost od zrna, a dolaze od same biljke (list, drška, glavina, zrna drugih biljaka). Neorganske nečistoće imaju niži sadržaj vlage u odnosu na organske nečistoće, a čini ih zemlja na kojoj je biljka uzgajana, metalni dijelovi, kamenčići i dr. (Čorbo, 2008).

Postoje različiti načini čišćenja sjemenki, u ovisnosti o vrsti, veličini i težini nečistoća: prosijavanje, četkanje, vjetrenje, sortiranje, odjeljivanje pomoću otopina različitih težina (flotacija) i prevođenje preko jakih magneta (Rac, 1964).



**Slika 9** Shema čišćenja sirovine

### Sušenje sjemenki

Kritična vlažnost je granična vlažnost iznad koje počinje intenzivnije disanje zrna. Da bi uljarice bili pravilno skladištene, potrebno je sadržaj vlage u sjemenkama smanjiti ispod kritične vlažnosti. Vrijednost vlage treba se odrediti prije tehnoloških operacija mljevenja, ljuštenja i prešanja kako bi se mogla prilagoditi optimalna vlažnost s ciljem postizanja dobre kvalitete proizvoda. Tehnološka operacija sušenja provodi se da bi se sadržaj vlage snizio do one vrijednosti koja zaustavlja biološku i enzimsku aktivnost. Razlikujemo 3 vrste vlage:

- kritična vlaga – usporavaju se biokemijski procesi u sjemenu,
- skladišna vlaga – omogućuje skladištenje kroz duži vremenski period bez kvarenja sjemena, 2 % niža od kritične i
- ravnotežna vlaga – vlaga kod koje dolazi do izjednačenja parcijalnih tlakova pare na površini sjemena i parcijalnog tlaka pare u zraku (Moslavac, 2015).

Optimalan udio vlage određuje se dužinom planiranog skladištenja, kao i kvalitetom ulja, a najčešći sadržaj vlage u sjemenkama iznosi 6-8 %. Sadržaj vlage u sjemenkama u korelaciji je sa troškovima sušenja te ukoliko je udio vlage povećan, dulje je vrijeme trajanja sušenja, što automatski znači i povećanje troškova. Glavni cilj tehnološke operacije sušenja je inaktivacija enzima i usporavanje hidrolize koja povećava vrijednost kiselosti ulja tijekom skladištenja.

Promjena sadržaja slobodnih masnih kiselina je osnovni pokazatelj kvalitete koji služi za utvrđivanje utjecaja udjela vlage na biološku i enzimsku aktivnost (Dimić, 2005).

Važno je spomenuti da je u procesu proizvodnje hladno prešanih ulja potrebno provesti tehnološku operaciju sušenja neposredno nakon žetve, bez obzira na način skladištenja sirovine.

Postoje više načina sušenja s obzirom na dovođenje i predaju topline materijalu:

- sušenje konvekcijom – zagrijavanje materijala toplim zrakom ili plinovima koji sagorijevaju, najčešće korišten način sušenja u industriji ulja,
- sušenje kondukcijom (dodirom) – direktan kontakt materijala i grijane površine,
- sušenje radijacijom (zračenjem) – primjenom infracrvenih zraka; visoki troškovi provedbe, stoga se rijetko koristi,
- električno sušenje – materijal je postavljen u polje struje visoke frekvencije koje se nalazi između dva kondenzatora. Dolazi do zagrijavanja materijala zbog polarizacije molekula, oscilacijskog kretanja i trenja čestica (Čorbo, 2008).

S obzirom na materijal koji se suši, sušenje dijelimo na kontinuirano i diskontinuirano tj. šaržno. Prema kretanju sjemenki i sredstva za sušenje razlikujemo unakrsno, istostrujno i protustrujno sušenje.

Sušare koje se koriste u industriji ulja su: protočne, koritaste i vakuum sušare te sušare s rotirajućim valjkom (Čorbo, 2008.).



**Slika 10** Protočna sušara sa silosima

## Skladištenje sirovine

Skladištenje ili čuvanje poljoprivrednog proizvoda je završni pothvat u procesu proizvodnje pojedinog proizvoda. Primarni cilj skladištenja je očuvanje komercijalne vrijednosti i kvalitete sjemenki uljarice. Postoji ograničenje kod vremena čuvanja sjemenki, jer se u sirovini i dalje odvijaju procesi koji imaju utjecaj na promjenu kvalitete sirovine. Skladištenje ovisi o vremenu čuvanja, postoje privremena i stalna skladišta.

Privremena skladišta ili tzv. nadstrešnice jednostavne su konstrukcije i jeftina investicija. Uglavnom su bez sušara i čistilica za uljarice, a sjemenke se mogu, osim u vrećama, čuvati i u rasutom stanju tj. rinfuzi.

Suprotno privremenim, stalna skladišta su građevinski objekti namijenjeni čuvanju uljarica na duži vremenski period te imaju sušare i čistilice za uljarice. Stalna skladišta dijelimo na podna, ćelijska, te na silose (Dimić, 2005).



Slika 11 Silos

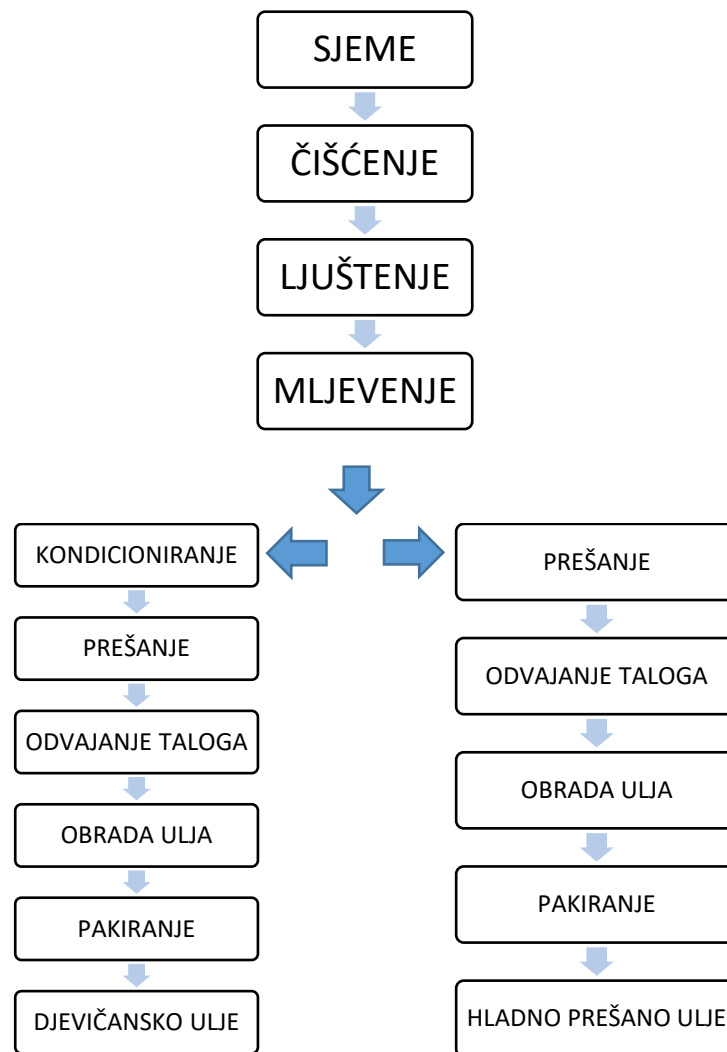


Slika 12 Podno skladište

## 2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Prešanje uljarica je tehnološki proces u kojem se mehaničkim putem iz sirovine, uz primjenu tlaka, izdvaja ulje. Hladno prešana ulja proizvode se samo procesom prešanja, bez primjene topline, ali uz prethodno čišćenje s ciljem očuvanja prirodnih karakteristika sirovine te dobivanja finalnog proizvoda visoke kvalitete. Glavni preduvjet za proizvodnju hladno prešanog ili djevičanskog ulja je osigurati sirovinu zadovoljavajuće kvalitete. **Na Slici 13** može

se vidjeti kako se sirovina, odnosno sjeme, čisti, suši, ljušti i melje te se zatim preša, no sirovina može ići na prešanje i bez procesa ljuštenja i mljevenja u ovisnosti o vrsti sirovine. U proizvodnji hladno prešanih ulja proces rafinacije nije dozvoljen, stoga se finalno ulje pročišćava pranjem vodom, filtriranjem, centrifugiranjem ili dekantiranjem (Dimić, 2005).



**Slika 13** Blok shema proizvodnje ulja hladnim i toplim prešanjem (Dimić, 2005).

### 2.3.1. Čišćenje sjemenki

Čišćenje sjemenki, za proizvodnju hladno prešanih ulja, u pravilu se provodi na isti način te s istim uređajima koji se koriste za skladištenje, no jedina razlika je u čišćenju. Ono se mora provesti još opreznije i efikasnije s ciljem uklanjanja svih nečistoća iz sirovine. Bolja senzorska svojstva kao i veća kemijska kvaliteta ulja, postižu se odstranjivanjem nečistoća (Dimić, 2005).

### 2.3.2. Ljuštenje sjemenki

Celulozne i hemicelulozne tvari grade ljusku koja sadrži malu količinu lipida i tvari koje su hranjive. Ljuska također ima zaštitnu ulogu jer štiti sjemenku od utjecaja klimatskih i drugih nepoželjnih čimbenika. Ljusku je prije procesa prešanja bitno ukloniti jer može apsorbirati određenu količinu ulja te time smanjiti prinos ulja. Proces kojim će se ukloniti tvrda ljuska sa sirovine, a iz koje se tijekom prešanja neće dobiti korisni sastojci naziva se ljuštenje sjemenki (Rac, 1964).

Sjemenke će se ljuštiti u svrhu poboljšanja kvalitete ulja, povećanja kapaciteta i većeg iskorištenja preše. Iz različitih sirovina dobiva se ulje te će i sadržaj ljuske varirati s obzirom na pojedinačne vrste. Gledajući karakteristiku ljuske, razlikuje se više vrsta uređaja za ljuštenje, stoga pojedinačna vrsta uljarica iziskuje određenu konstrukciju ljuštilice naglašavajući oblik, veličinu i karakteristike sjemenke i ljuske. Efikasnost postupka uklanjanja ljuske povećava se ako postupak sortiranja prema veličini prethodi postupku ljuštenja. (Dimić, 2005.).

Razlikuju se biološke, mehaničke i kemijske metode uklanjanja ljuske, a najfrekventniji proces ljuštenja je ljuštenje koje se odvija mehaničkim putem te pomoću uređaja - ljuštilice. Neki od uređaja za ljuštenje su mlin čekićar, valjci, rotirajuće ploče te ljuštenje sjemenki primjenom „pneumatskog udara“ (Moslavac, 2015).

### 2.3.3. Mljevenje sjemenki

Prehodna priprema sirovine omogućava lakše otpuštanje ulja iz sjemenke. Unutarnji dio sjemenke - eleoplazma sastoji se od gela te su bjelančevine i masti u njemu povezane unutrašnjim silama. Priroda ravnoteža eleoplazme mora biti narušena kako bi došlo do izdvajanja. Postiže se mehaničkim putem – usitnjavanjem i djelovanjem topline te kemijskim putem – vlaženjem (Rac, 1964).

Za pojedinačne vrste uljarica, mljevenje nije neophodno, ali je bitna tehnološka operacija kod izdvajanja ulja tijekom prešanja. Sjemenke sa ljuskom, samo jezgra ili kombinirano, pogodne su za mljevenje. Osnovna uloga usitnjavanja je razaranje stanice. Na taj se način lakše izdvajaju ulja iz sjemenke, ali usitnjavanjem se postiže optimalna i ravnomjerna veličina čestica što efikasnost prešanja čini uspješnijom. Najčešće korišteni uređaji kod procesa



mljevenja su mlinovi na valjke, a najčešći način je grubo mljevenje pomoću valjaka s različitim nazubljenjem ili pomoću pločastih mlinova (Dimić, 2005).

### 2.3.4. Prešanje sjemenki

Procesu prešanja prethodi priprema uljarice. Tehnološki proces istiskivanja ulja isključivo mehaničkim putem uz primjenu visokog tlaka jest prešanje. Ulje neće gubiti na svojoj vrijednosti hladnim prešanjem jer će se zadržavati aktivni spojevi kao što su esencijalne masne kiseline, tokoferoli, fitosteroli, fenolne i flavonoidne tvari i dr. Također, prešanje je bolje od postupka ekstrakcije s organskim otapalima jer je ulje manje onečišćeno nepoželjnim sastojcima. Prešanje se odvija na hidrauličkim i pužnim prešama. Danas su za proizvodnju hladno prešanih ulja najzastupljenije kontinuirane pužne preše jer omogućuju kontinuirani proces izdvajanja ulja. Hidrauličke preše koriste se samo kod određenih vrsta uljarica te je olakšano postizanje visokih radnih tlakova upotrebom malih sila (Rac, 1964; Dimić, 2005).

#### Pužne preše

Kontinuirane pužne preše zapravo su pužni transporteri s promjenjivom zapremninom za materijal. Moguće je mijenjati radni tlak duž cijele preše te kompenzirati gubitak tlaka uslijed izdvajanja isprešanog sirovog ulja. Glavni elementi pužnih preša su:

- vodoravni puž,
- koš koji je locirani oko puža,
- uređaj za doziranje materijala, uređaj za punjenje,
- uređaj koji služi za regulaciju debljine pogače,
- zupčani prijenosnik,
- kućište preše.

Pužna preša radi na principu potiskivanja materijala iz većeg u manji zatvoreni prostor te se prilikom toga stvara visoki tlak koji izaziva slabljenje materijala što za posljedicu ima cijedenje sirovog ulja. Puž se nalazi na radnoj osovini zbog mogućnosti skidanja i zamjene puža ukoliko dođe do kvara. Regulacija debljine pogače u preši kontrolira se odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa, dok se preko različite debljine pogače regulira radni tlak u preši (Rac, 1964).

Stupanj djelovanja kontinuiranih pužnih preša u ulozi predpreša je oko 50-60 % u odnosu na sadržaj ulja, a kod završnih preša može dosegnuti i 80-90 % ( Dimić i Turkulov, 2000).

Prilikom procesa prešanja dolazi do neizbježnog porasta temperature zbog velikog trenja u materijalu i preši. Visoko trenje može uzrokovati povišenje temperature čak i do 170 °C, a najviša dopuštena temperatura sirovog ulja kod hladnog prešanja je 50 °C, stoga je nužno poduzeti određene korake koji će spriječiti veliki rast temperature. Stoga je hladno prešanje potrebno provesti na prešama posebne konstrukcije ili pod blažim uvjetima, tj. pod nižim tlakom, što u konačnici za posljedicu ima manji prinos ulja, odnosno sadržaj zaostalog ulja u pogači je veći (Bockish, 1998.).

### **Hidrauličke preše**

Hidrauličke preše proizvede su još u 19. stoljeću te kao takve predstavljaju najstarije uređaje u proizvodnji jestivih biljnih ulja. Uglavnom su zastupljene u pogonima manjih kapaciteta, a koriste se kod proizvodnje maslinovog, bućinog i sezamovog ulja. Mogu biti otvorenog i zatvorenog tipa, a u današnjici se koriste moderne preše koje rade pod visokim tlakovima te takvi uvjeti rada pogoduju većem prinosu ulja (Rac, 1964.).

### **2.3.5. Odvajanje netopljivih nečistoća**

Nečistoće koje mogu biti prisutne u prešanom sirovom ulju su mehaničke (netopljive nečistoće), voda i sluzave tvari. U netopljive nečistoće ubrajaju se masna prašina, krupniji ili sitniji dijelovi sjemenki ili plodova koji procesom prešanja mogu završiti u sirovom ulju. Nečistoće je potrebno ukloniti jer negativno utječu na senzorska svojstva ulja, a količina nečistoća koje zaostanu u sirovom ulju ovisi o konstrukciji preše, finoći usitnjenog materijala, tlaku preše, vrsti sirovine itd. (Čorbo, 2008.). Postupci primjenjivani za odvajanje netopljivih nečistoća su taloženje (sedimentacija), filtracija i centrifugiranje.

Najjednostavniji način odvajanja mehaničkih nečistoća je proces taloženja ili sedimentacije. Taloženje se odvija na temelju razlike u specifičnoj težini, nečistoće kao sitni dijelovi imaju veću specifičnu težinu od ulja te dolazi do izdvajanja prirodnim putem i taloženja na dnu posude ili rezervoara. S obzirom na visok viskozitet ulja, kao i na malu razliku u specifičnoj težini ulja i nečistoća, brzina sedimentacije je izuzetno spora te u praksi može potrajati

nekoliko dana ili tjedana (Dimić, 2005.). Procesom filtracija dolazi do propuštanja sirovog prešanog ulja kroz filter na kojem zaostanu mehaničke nečistoće. Proces filtracije znatno je efikasniji u odnosu na proces sedimentacije, a također i puno brži. Kao filtracijska sredstva koriste se tkanina od pamuka, lana, sintetičkih vlakana ili fina metalna sita. Unutar velikih pogona, za grubo filtriranje koriste se vibracijska sita i filtracijske centrifuge, a za odvajanje taloga iz hladno prešanih ulja, tj. za finu filtraciju najčešće se koriste filter preše, kontinuirani filtri i centrifugalni separatori. Ukoliko ima potrebe, filtracija se može provoditi i nekoliko puta. Brzina procesa filtracije može se povećati dodatkom pomoćnog filtracijskog sredstva, a ovisi o više faktora kao što su veličina pora filtera, viskozitet ulja te osobine taloga koji zaostaje na filterskom sredstvu. Kapacitet filtracije proporcionalan je brzini filtracije i veličini filtracijske površine (Rac, 1964.; Dimić, 2005.). Za dobivanje ulja s minimalnom količinom nečistoća idealno je prvo provesti sedimentaciju, zatim dekantiranje te finu filtraciju. Danas se u pogonima za proizvodnju biljnih ulja kontinuiranim postupkom uz korištenje centrifugalnih separatora brzo i efikasno uklanjaju nečistoće iz sirovog ulja. Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19 sadržaj netopljivih nečistoća u hladno prešanim i djevičanskim uljima dozvoljen je u maksimalnoj količini od 0,05 %.

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

Po pitanju održivosti, jestiva biljna ulja pripadaju u kategoriju osjetljivijih prehrambenih proizvoda, stoga ih je potrebno pakirati i skladištiti na adekvatan način. Jestiva biljna ulja su podložna mnogim neželjenim procesima koji dovode do nepoželjnih promjena te kvarenja ulja i gubitka kvalitete senzorskih svojstava. Prilikom skladištenja može doći do promjene kvalitete biljnih ulja pod utjecajem različitih čimbenika: temperature, kisika, svjetlosti, vlage i ostalih. Ambalaža zapakiranom ulju treba pružati zaštitu neposredno do trenutka uporabe, stoga je pitanje izbora ambalažnog materijala izuzetno bitno. Ambalažni materijali za pakiranje prehrambenog proizvoda biraju se na bazi svojstava proizvoda koje se treba zapakirati, kao i predviđenog procesa pakiranja. Potrebno je da izbor ambalažnog materijala ispunjava sljedeće uvjete:

- onemogućiti interakciju s proizvodom,
- potpuna zaštita proizvoda,

- otpornost na plinove, vodenu paru, svjetlost i otopine,
- termokemijska otpornost kod prerade i punjenja,
- dobra fizikalno-mehanička svojstva,
- mogućnost jednostavnog otvaranja,
- pružanje potrebnih informacija (Curaković i sur., 1996.).

Pakiranje je tehnološki proces postavljanja proizvoda u ambalažu, a obuhvaća tehnološke operacije pripreme, odmjeravanja, podešavanja odnosa komponenti, razlijevanja, zatvaranja, obilježavanja pojedinačnih pakiranja, zbirnog pakiranja, etiketiranja i paletizacije. Najčešće korišteni ambalažni materijali za pakiranje jestivih biljnih ulja su: staklo, polimerni i kombinirani materijali te inoks spremnici. Osim zaštitne funkcije kao primarne uloge, poželjno je da ambalaža ima privlačan dizajn, izgled i oblik jer ambalaža privlači kupce te ju najbrže uočavaju. Bez obzira na vrstu i tip ambalaže osnovni zahtjevi za kvalitetu moraju biti ispunjeni, a to su: zdravstvena ispravnost, fizikalno-mehanička, dimenzijska i barijerna svojstva (Dimić, 2005.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara prešanja sjemenki crnog kima na prinos i kvalitetu ulja. Od procesnih parametara prešanja mijenjani su: veličina nastavka za izlaz pogače, frekvencija elektromotora, temperatura grijača glave preše te je ispitan njihov utjecaj. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete ulja: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio netopljivih nečistoća te udio vlage i isparljivih tvari. U svrhu određivanja efikasnosti proizvodnje ulja, odnosno njegovog iskorištenja provedeno je određivanje udjela ulja u sjemenkama crnog kima i u dobivenoj pogači metodom po Soxhlet-u.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

Sirovina koja je korištena za proizvodnju hladno prešanog ulja je očišćena, osušena i oljuštena sjemenka crnog kima. Proces prešanja proveden je na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši (**Slika 14**). Dobivena su tri produkta prešanja, a to su: sirovo ulje, uljni talog te pogača. Sirovo ulje i pogača su također i materijal za ispitivanje efikasnosti prešanja, kao i kvalitete dobivenog hladno prešanog ulja crnog kima. Sirovo ulje čuvano je u staklenkama, a neposredno nakon prešanja podvrgnuto je prirodnom taloženju u trajanju od 14 dana u tamnom prostoru te na sobnoj temperaturi. Nakon taloženja provedena je vakuum filtracija da bi došlo do uklanjanja preostalih krutih čestica iz sirovog ulja. Finalno filtrirano hladno prešano ulje čuvano je u hladnjaku na temperaturi od +4 °C te je na njemu provedena analiza osnovnih parametara kvalitete ulja.



**Slika 14** Laboratorijska pužna preša

Na **slici 14.** je prikazana laboratorijska kontinuirana pužna preša proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. (Srbija) kapaciteta prerade uljarica 20-25 kg/h, snage elektromotora 1,5 kW. Preša radi na principu da pužnica preše zahvaća i transportira sjemenke crnog kima iz većeg zatvorenog prostora u manji, što dovodi do sabijanja materijala i rasta tlaka i izlaza sirovog ulja (**Slika 15**). Osim sirovog ulja, izlazi i nusprodukt prešanja pogača, čija debljina varira u ovisnosti o nastavku koji regulira veličinu otvora glave preše. Masa polazne sirovine bila je 1 kg, a prešanje se odvijalo bez prekida, sjemenke su konstantno dodavane u cilju sprječavanja praznog hoda preše, kao i mogućnosti začepljenja glave preše.



**Slika 15** Proizvodnja sirovog ulja i pogače

Na **Slici 15.** prikazano je sirovo ulje sjemenki crnog kima s nečistoćama te pogača. Nakon procesa prešanja ulje se podvrgava procesu taloženja, odnosno prirodne sedimentacije u trajanju od 14 dana s ciljem izdvajanja krutih nečistoća na dnu posude.





**Slika 16** Zapakirana pogača i staklenke sa sirovim uljem

Nakon 14 dana procesa sedimentacije, slijedi proces vakuum filtracije. Vakuum filtracija provodi se pomoću Buchnerovog lijevka koji je postavljen na bocu za odsisavanje (**Slika 17**), u ovom istraživanju vakuum filtracija provedena je i pomoću vakuum pumpe zbog bržeg procesa filtracije (**Slika 17**). Na lijevku zaostaju nečistoće iz sirovog ulja, a pročišćeno ulje odlazi u bocu za odsisavanje. Vakuum filtracijom dobiva se finalno, hladno prešano ulje crnog kima.



**Slika 17** Vakuum filtracija sirovog ulja crnog kima

### 3.2.2. Metode rada

#### 3.2.2.1. Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Metode propisane nacionalnim ili međunarodnim normama koriste se za određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači. Jedna od propisanih metoda je metoda ekstrakcije ulja po Soxhlet-u, gdje se heksan ili petroleter mogu koristiti kao otapala (**Slika 18**).

Tikvice, hladilo i ekstraktor čine aparaturu za ekstrakciju. Na osušenu i izvaganu tikvicu postavi se ekstraktor sa tuljkom gdje se prethodno izvaže 5 g uzorka. Dodaje se otapalo petroleter, postavi se hladilo i provodi se kontinuirana ekstrakcija sve dok ne dođe do iscrpljivanja uzorka. Tikvica se zagrijava na vodenoj kupelji, pare otapala odlaze u hladilo te se hlade i slijevaju u ekstraktor i naposljetku otapalo u dodiru s uzorkom ekstrahira ulje. Ekstrakcija traje nekoliko sati, a kontrola završetka ekstrakcije može se provesti pomoću staklenog štapića. Uzme se nekoliko kapi otapala iz ekstraktora te se prenese na filter papir, ukoliko na filter papiru ne zaostane masna mrlja znači da je ekstrakcija završena. Po završetku ekstrakcije, tuljak s uzorkom se izvadi, a otapalo je potrebno predestilirati. Tikvica s uljem suši se u sušioniku 1 sat na 105 °C, hladi i zatim važe.



**Slika 18** Aparatura za ekstrakciju ulja iz sirovine i pogače

Udio ulja izračunava se prema **formuli (1)**:

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

gdje je:  $a$  = masa tikvice s uljem [g],

$b$  = masa prazne tikvice [g],

$c$  = masa ispitivanog uzorka [g].

### 3.2.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja

#### Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja uglavnom se sastoje od triacilglicerola, no sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina. Lipolitički enzimi djeluju na estersku vezu u molekuli triacilglicerola te iz tog razloga dolazi do hidrolitičke razgradnje. Posljedica hidrolitičke razgradnje je nastanak određenog udjela slobodnih masnih kiselina koje utječu na povećanje kiselosti ulja. Ukupan udio slobodnih masnih kiselina u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja ulja kao i o uvjetima skladištenja. U sirovom ulju određuje se količina alkalija koja je potrebna za neutralizaciju ulja, a udio slobodnih masnih kiselina u ulju može se izraziti na više načina: kao kiselinski stupanj ili kiselinski broj te kao postotak oleinske kiseline. Standardna metoda (HRN EN ISO 660:1996) služi za određivanje slobodnih masnih kiselina nastalih u biljnom ulju. Metoda se zasniva na principu titracije ulja otopljenog u otapalu s otopinom natrij hidroksida  $c$  ( $\text{NaOH}$ ) = 0,1 mol/L, a indikator je fenolftalein. 5 g ulja odvaži se u Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL i prelije se sa 50 mL neutralne smjese etera i etanola, promućka, zatim se doda nekoliko kapi fenolftaleina i titrira sa 0,1 mol/L otopinom  $\text{NaOH}$  sve dok ne dođe do promjene boje. Udio slobodnih masnih kiselina izražava se kao postotak oleinske kiseline te se računa prema **formuli (2)**:

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

gdje je:  $V$  = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka [mL],

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

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

$m$  = masa uzorka ulja za ispitivanje [g].



**Slika 19** Određivanje slobodnih masnih kiselina u ulju

Na **Slici 19** prikazan je uzorak ulja sjemenki crnog kima i otapala (etileter i etanol (1:1)) prije titracije te uzorak ulja i otapala nakon titracije s natrij hidroksidom  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  uz primjenu indikatora fenolftaleina.

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

Peroksidni broj služi za određivanje svježine, odnosno užglosti masti ili ulja. Čuvanje ulja kroz određeni vremenski period dovodi do nastanka peroksida odnosno hidroperoksida, zbog utjecaja različitih prooksidanasa. Prooksidansi su primjerice kisik iz zraka, temperatura, svjetlost i tragovi metala, a razlog nastanka navedenih spojeva je vezanje kisika na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina. Peroksidi su primarni produkti oksidacijskog kvarenja ulja, do njihovog nastanka dolazi u tzv. indukcijskom periodu kada organoleptičke promjene još ne dolaze do izražaja. Daljnjim reakcijama dolazi do razgradnje peroksida, odnosno hidroperoksida te nastaju sekundarni produkti razgradnje, kao što su aldehidi, ketoni,

alkoholi, kiseline i dr., koji su odgovorni za neugodno užegli mirisa i okus ulja, bez obzira na to što se nalaze u malim koncentracijama (Broadbent i Pike, 2003; Ergović Ravančić, 2017).

Najučestalija metoda koja se koristi za određivanje primarnih produkata koji nastaju oksidacijom masti i ulja je metoda određivanje peroksidnog broja.

Peroksidni broj ispitivanog ulja određen je standardnom metodom (HR EN ISO 3960:2007).

Standardna metoda zasniva se na sposobnosti peroksida da oslobode jod iz otopine kalij jodida, koji se zatim određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata. Oko 1 g masti odvaže se u Erlenmayerovu tikvicu te se doda mješavina ledene octene kiseline i klorofora, promiješa, zatim se dodaje otopina kalij jodida. Slijedi mućkanje u trajanju od jedne minute, te razrjeđivanje destiliranom vodom koju je potrebno prethodno prokuhati i ohladiti. Zbog djelovanja primarnih produkata jod se oslobađa iz otopine kalij jodida, količina se određuje titracijom s natrij tiosulfatom, uz škrob kao indikator.

Rezultat se izražava kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O<sub>2</sub>/kg).

Vrijednost peroksidnog broja izračunava se prema **formuli (3)**:

$$\text{Peroksidni broj} = v \frac{v_1 - v_0 \times 5}{m} [\text{mmol O}_2/\text{kg}]$$

gdje je:  $v_1$  = 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],

$v_0$  = volumen otopine natrij- tiosulfata,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$  utrošen za titraciju slijepe probe [mL],

$m$  = masa uzorka ulja [g].

### Određivanje vlage u ulju

Količina vlage (vode) i isparljivih tvari važan je pokazatelj kvalitete ulja. Kod sirovih ulja prisustvo vlage smatra se „nečistoćom“ te je njenu količinu bitno poznavati zbog ekonomskih gubitaka kod prinosa ulja. Zbog prisustva vlage u ulju, pri određenim uvjetima može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira povećanjem udjela slobodnih masnih kiselina i porastom kiselosti ulja što negativno utječe na kvalitetu ulja. Osim povećanja kiselosti, veća količina

vlage u ulju može prouzrokovati zamućenje ulja što dovodi do smanjenja estetske vrijednosti ulja.

Metoda za određivanje vlage i isparljivih tvari u ulju temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku pri temperaturi od  $103 \pm 2$  °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.

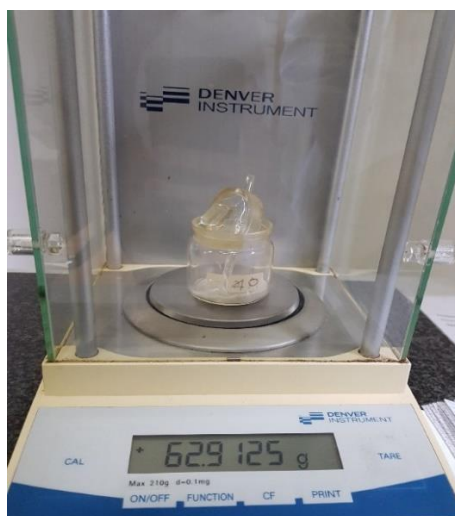
Udio vlage u ulju izračunava se prema **formuli (4)**:

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

gdje je:  $m_0$  = 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 20** Vaganje staklene posudice

### **Određivanje netopljivih nečistoća u ulju**

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralnog ili organskog podrijetla. Također, u uljima se mogu naći i različiti ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksidi masnih kiselina i njihovi gliceridi. Za sve navedene spojeve karakteristično je da se ne otapaju u organskim otapalima kao što se otapaju ulja i masti. Netopljive nečistoće u ulju određuju se primjenom standardne metode ISO 663:1992 koja se temelji na tretiranju uzorka ulja

odgovarajućim organskim otapalom, u ovom slučaju otapalo je petroleter. Dobivena otopina ostavljena je da stoji pri temperaturi 20 °C u trajanju od 20 - 30 minuta, nakon čega se filtrira pomoću vakuuma kroz stakleni filter lijevak s perforiranim dnom, uz istovremeno ispiranje taloga otapalom, a zaostali netopljivi talog na filteru se suši do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća u ulju izračunava se prema **formuli (5)**:

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

gdje je:  $m_0$  = masa uzorka [g],

$m_1$  = masa osušenog filtera – lijevka [g],

$m_2$  = masa filtera-lijevka s nečistoćama nakon sušenja [g]



**Slika 21** Proces filtracije uz pomoć vakuuma

### 3.2.2.3. Određivanje sastava masnih kiselina ulja

Metil esteri masnih kiselina pripremljeni su sa metanolnom otopinom KOH na sobnoj temperaturi prema proceduri opisanoj u Ankesu X B uredbe komisije EZ br. 796/2002 (EZ, 2002). Odjeljivanje dobivenih metil estera masnih kiselina provedeno je na Shimadzu plinskom kromatografu GC-2010 Plus sa plameno-ionizacijskim detektorom i kapilarnoj koloni SH-Rtx-Wax (30 m duljine, unutarnjeg promjera 0,25 mm i debljine filma stacionarne faze 0,25 µm). Protok dušika (plin nosioc) iznosio je 0,91 ml/min. Temperatura injektora podešena je na 250°C uz omjer razdvajanja 1:40, a volumen injektiranja iznosio je 2 µl. Početna temperatura kolone postavljena je na 120 °C i održavana 5 minute, zatim se postupno povećavala brzinom 5 °C/min do 220 °C koja se zadržala 10 minuta. Temperatura plameno-ionizacijskog detektora

bila je 300 °C. Identifikacija odijeljenih metilnih estera masnih kiselina postignuta je na osnovi usporedbe vremena zadržavanja s vremenima zadržavanja certificiranog referentnog standarda (Supelco FAME Mix, C4-C24, St. Louis, SAD) analiziranim u istim uvjetima. Rezultati su izraženi kao postotak identificirane masne kiseline u ukupnim masnim kiselinama (%).

### 3.2.2.4. Određivanje parametara za identifikaciju ulja

#### Određivanje jodnog broja

Jodni broj pokazatelj je nezasićenosti masti i ulja, koji implicira na postojanje nezasićenih dvostrukih veza masnih kiselina u molekuli triacilglicerola. Jodni broj je količina joda u gramima koja se veže na 100 grama masti ili ulja (g/100g). Veća vrijednost jodnog broja predstavlja prisutnost više nezasićenih masnih kiselina. Princip metode osnovan je na vezanju joda na dvostruke veze masne kiseline te se pomoću njegove vrijednosti vidi prikaz stupnja nezasićenosti ulja. Na ulje se djeluje smjesom halogena, te dolazi do reakcije adicije, zatim se višak halogena određuje titracijom pomoću natrij tiosulfata.

Uzorak ulja otopi se u kloroformu, dodaje se otopina jodnog monobromida, zatim slijedi mućkanje te se tikvica zatvori staklenim čepom i ostavi stajati 30 minuta na tamnom mjestu. Nakon 30 minuta, dodaje se kalijev jodid i prethodno prokuhana i ohlađena destilirana voda te se titrira otopinom natrij tiosulfata do svjetlo žute boje. Potom se u uzorak dodaje otopina škroba te se titrira do nestanka plave boje. Istim putem odrađuje se i slijepa proba, ali bez uzorka ulja.

Jodni broj izračunava se prema **formuli (6)**:

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

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**

Saponifikacijski broj odnosi se na broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti. Na sadržaj saponifikacijskog broja utječe sadržaj neosapunjivih tvari, odnosno dodanih stranih primjesa, a vrijednost saponifikacijskog broja obrnuto je proporcionalna s molekulskom masom. Vrijednost saponifikacijskog broja je konstanta koja je uobičajena za određena ulja te ovisi o molekulskim masama masnih kiselina koje ulaze u sastav masti.

U tikvicu se odvaži 2 g ulja, zatim se doda 25 mL kalij hidroksida (KOH) te se stavi nekoliko staklenih kuglica za vrenje i zagrijava na vodenoj kupelji oko 30 minuta. Po završetku saponifikacije u vruću otopinu se doda nekoliko kapi 1 %-tnog fenolftaleina, a višak kalijevog hidroksida titrira se 0,5 M klorovodičnom kiselinom (HCl) do nestanka crvene boje.

Saponifikacijski broj računa se prema **formuli (7)**:

$$\text{Saponifikacijski broj} = \frac{(V_0 - V_1) \times 28,1}{m}$$

gdje je:  $V_0$  = volumen 0,5 M otopine HCl utrošenih za titraciju slijepe probe,

$V_1$  = volumen 0,5 M otopine HCl utrošenih za titraciju uzorka,

$m$  = masa uzorka [g].

## **4. REZULTATI**

**Parametri kvalitete sjemenki crnog kima**

- udio ulja u sjemenkama je 25,60 %
- udio vlage u sjemenkama je 6,04 %

**Utjecaj procesnih parametara prešanja sjemenki crnog kima na iskorištenje ulja****Tablica 2** Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Vrijeme prešanja (min)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
<b>11</b>	90	20	165	35	65	4:46	790,30	30,80	6,19
<b>7</b>	90	20	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
<b>5</b>	90	20	285	47	175	5:00	740,60	26,52	5,77

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

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

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

Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

**Tablica 3** Utjecaj frekvencija elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Vrijeme prešanja (min)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
7	90	<b>20</b>	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
7	90	<b>30</b>	165	43	90	3:13	841,55	31,54	5,92
7	90	<b>40</b>	160	45	81	2:33	840,55	32,80	5,92

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

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

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

Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

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

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Vrijeme prešanja (min)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
7	<b>90</b>	20	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
7	<b>100</b>	20	275	48	188	4:55	735,66	24,67	5,92
7	<b>110</b>	20	295	47	195	4:53	731,05	24,71	6,00

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

N – nastavak za izlaz pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše (°C),

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

Masa uzorka za prešanje je 1 kg.

**Tablica 5** Sastav masnih kiselina hladno prešanog ulja crnog kima.

	Uzorak ulja 1.	Uzorak ulja 2.	Srednja vrijednost	Standardna devijacija
	% masne kiseline			
C4:0	0,3206	0,3219	0,32	0,00
C14:0	0,1460	0,1535	0,15	0,01
C16:0	11,2519	11,3478	11,30	0,07
C16:1	0,3737	0,1803	0,28	0,14
C18:0	2,5509	2,5487	2,55	0,00
C18:1n9c+t	21,0849	21,1534	21,12	0,05
C18:2n6c	60,9946	61,1526	61,07	0,11
C18:3n3	0,3300	0,3807	0,36	0,04
C20:0	0,1674	0,1588	0,16	0,01
C20:1	0,3645	0,3002	0,33	0,05
C20:2n6	2,2004	2,1543	2,18	0,03
C24:0	0,2151	0,1478	0,18	0,05
	100,0000	100,0000		

**Tablica 6** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima

<b>PARAMETAR KVALITETE</b>	<b>REZULTAT</b>
Peroksidni broj, Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	28,5
Slobodne masne kiseline, SMK (%)	10,18
Udio vode (%)	0,76
Udio netopljivih nečistoća (%)	0,49

**Tablica 7** Rezultati određivanja parametara za identifikaciju hladno prešanog ulja crnog kima

	<b>Hladno prešano ulje crnog kima</b>
Jodni broj (g I <sub>2</sub> /100 g)	78,63
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	202,62

## **5. RASPRAVA**

Prije početka samog procesa prešanja određen je udio ulja u sjemenkama crnog kima koji je iznosio 25,60 %. Osim udjela ulja, određen je i udio vlage koji je iznosio 6,04 %. Uzorak od 1 kg služio je za provedbu pokusa prešanja, samo je zadnji pokus proveden s uzorkom od 800 g.

**Tablice 2-4** prikazuju rezultate ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na proizvodnju hladno prešanog ulja crnog kima. Tijekom provedbe procesa prešanja mijenjani i ispitivani su sljedeći procesni parametri: veličina nastavka za izlaz pogače (5 mm, 7 mm, 11 mm), temperatura grijača glave preše (90 °C, 100 °C, 110 °C) i frekvencija elektromotora (20 Hz, 30 Hz, 40 Hz) . Frekvencija elektromotora ima ulogu reguliranja brzine pužnice tijekom procesa prešanja sjemenki.

**Tablica 2** prikazuje rezultate utjecaja veličine nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje sirovog i hladno prešanog finalnog ulja.

Nastavci za izlaz pogače iznosili su 11 mm, 7 mm i 5 mm. Prešanjem sjemenki crnog kima pri parametrima  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $F = 20\text{ Hz}$  te korištenjem nastavka  $N = 11\text{ mm}$  proizvedeno je 165 mL sirovog ulja čija je temperatura nakon izlaza iz kontinuirane pužne preše iznosila  $35^{\circ}\text{C}$ . Volumen finalnog ulja iznosio je 65 mL, a određen je nakon sedimentacije u trajanju od 14 dana te vakuum filtracije. Zaostali udio ulja u pogači je 30,80 %, dok je udio vode iznosio 6,19 %. Smanjenjem nastavka za izlaz pogače s 11 mm na 7 mm kod iste temperature glave preše i frekvencije prešanja primjećuje se porast volumena ulja. Dobiveni volumen sirovog ulja iznosio je 195 mL, a temperatura sirovog ulja je  $40^{\circ}\text{C}$ , a volumen finalnog ulja je 100 mL. U pogači je zaostalo manje ulja (29,69 %). Također, kod istih parametara temperature glave preše i frekvencije elektromotora, promatran je i utjecaj nastavka za izlaz pogače od 5 mm. Uslijed smanjenja nastavka za izlaz pogače na 5 mm, dobiven je najveći volumen sirovog ulja koji je iznosio 285 mL, a temperatura sirovog ulja je bila  $47^{\circ}\text{C}$ . Udio ulja u pogači je bio najmanji korištenjem nastavka  $N = 5\text{ mm}$ , a iznosio je 26,52 %. Iz navedenih rezultata zaključuje se da je iskorištenje ulja, kako sirovog, tako i finalnog, bilo najveće pri korištenju najmanjeg nastavka za izlaz pogače. Također, pri korištenju najmanjeg nastavka za izlaz pogače, udio ulja i udio vode u pogači je najmanji.

Rac (1964.) i Moslavac i sur. (2016.) objašnjavaju da se procesni tlak unutar preše povećava smanjenjem veličine otvora za izlaz pogače. Uslijed povećanja radnog tlaka unutar preše

proizvede se veća količina sirovog te hladno prešanog ulja, a samim time i manja količina ulja zaostaje u pogači.

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

Pri radnim uvjetima prešanja  $N = 7$  mm,  $T = 90$  °C i frekvencije elektromotora  $F = 20$  Hz dobiveno je 195 mL sirovog ulja, temperature 40 °C. Volumen finalnog ulja crnog kima pri ovim uvjetima, nakon sedimentacije i filtracije iznosio je 100 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je 29,69 %. Pri radnim uvjetima  $N = 7$  mm,  $T = 90$  °C, a povećanjem frekvencije elektromotora s 20 Hz na 30 Hz dobiven je manji volumen sirovog ulja, koji je iznosio 165 mL, temperature 43 °C. Finalni volumen ulja također je bio manji, odnosno 90 mL. Udio ulja zaostalog u pogači se povećao (31,54 %). Daljnjim povećanje frekvencije elektromotora na 40 Hz, a pri istim uvjetima

( $T = 90$  °C,  $N = 7$  mm) dobivena je najmanja količina sirovog ulja koja je iznosila 160 mL, a temperatura sirovog ulja bila je 45 °C. Volumen finalnog ulja iznosio je 81 mL. Udio ulja zaostalog u pogači povećao se (32,80 %), dok je udio vode ostao isti (5,92 %) kao i kod  $F = 30$  Hz.

Rezultati pokazuju da je najveći volumen sirovog i finalnog ulja dobiven pri najmanjoj frekvenciji elektromotora od 20 Hz te je također najmanji postotak ulja zaostalog u pogači, dok je najmanji volumen sirovog i finalnog ulja dobiven pri najvećoj ispitivanoj frekvenciji elektromotora od 40 Hz. Smanjenjem frekvencije elektromotora (brzine pužnice) zaostaje manje ulja u pogači, stoga je ujedno rezultat veći volumen finalnog ulja.

U **Tablici 4** prikazani su rezultati utjecaja temperature grijača glave preše na iskorištenje hladno prešanog ulja crnog kima.

Pri parametrima prešanja  $F = 20$  Hz,  $N = 7$  mm, a kod temperature grijača glave preše 90 °C dobiveno je 195 mL sirovog ulja, čija je temperatura iznosila 40 °C. Nakon procesa prirodnog taloženja i filtracije konačni volumen finalnog ulja iznosio je 100 mL. Udio ulja zaostalog u pogači je 29,69 %. Pri istim parametrima prešanja  $F = 20$  Hz,  $N = 7$  mm, a povišenjem temperature grijača glave preše na 100 °C dobiven je veći volumen sirovog ulja koji je iznosio 275 mL, a temperatura sirovog ulja neposredno nakon izlaska iz preše bila je 48 °C. Udio ulja zaostalog u pogači bio je manji u odnosu na prešanje pri manjoj temperaturi, a iznosio je 24,67 %. Daljnjim povećanjem temperature grijača glave preše na 100 °C, pri  $N = 7$  mm,  $F = 20$  Hz,



dobiven je najveći volumen sirovog ulja koji je bio 295 mL, a temperatura sirovog ulja iznosila je 47 °C. Volumen finalnog ulja također je bio veći, a iznosio je 195 mL. Udio ulja zaostalog u pogači smanjio se na 24,71 %.

Iz provedenog istraživanja i rezultata dokazano je da je najveća količina sirovog i finalnog ulja dobivena pri temperaturi grijača glave preše 110 °C, a najmanja količina sirovog i finalnog ulja pri najmanjoj ispitivanoj temperaturi koja je iznosila 90 °C.

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

U **Tablici 5** prikazan je sastav masnih kiselina prisutnih u hladno prešanom ulju crnog kima. Analiza je provedena plinskom kromatografijom sa FID detektorom. Ulje crnog kima u svom kemijskom sastavu sadrži mnoštvo masnih kiselina kao što su: linolna, oleinska, palmitinska, stearinska, eikozadienska, linolenska, miristinska i dr. Analizom sastava masnih kiselina, provedenih u dvije paralele na uzorcima ulja crnog kima, dokazano je da je u najvećem udjelu polinezasićena linolna kiselina (C18:2) čiji udjel iznosi preko 60 %, a najzastupljenija nakon linolne je mononezasićena oleinska (C18:1) kiselina s udjelom preko 21 %. Od zasićenih masnih kiselina dominira palmitinska kiselina (C16:0).

Na proizvedenom hladno prešanom ulju crnog kima određeni su osnovni parametri kvalitete prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Ispitivani parametri kvalitete ulja su: slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (Pbr), udio vlage te udio netopljivih nečistoća. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja crnog kima prikazani su u **Tablici 6**. Dobivene vrijednosti osnovnih parametara kvalitete ulja nisu u skladu s vrijednostima Pravilnika o jestivim uljima i mastima, što može ukazivati na to da sjemenka nije adekvatno skladištena te je potrebno provesti pravilnije skladištenje kako bi došlo do sprječavanja hidrolitičke razgradnje ulja čime dolazi do porasta kiselosti ulja. Dobiveni rezultati mogu ukazivati i na starost sirovine (sjemenke crnog kima). Također je potrebno provesti i duži period sedimentacije sirovog ulja s ciljem uklanjanja većeg udjela netopljivih nečistoća.

Na uzorku proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima dobivenog kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja, ispitivane su kemijske karakteristike ulja (jodni broj i saponifikacijski broj) potrebne za njegovu identifikaciju te prikazane u **Tablici 7**. Vrijednost jodnog broja izračunata je iz formule i dobiveno je 78,63 (gI<sub>2</sub>/100g). Vrijednost saponifikacijskog broja izračunata je iz formule, te je dobiven iznos 202,62 (mg KOH/g ulja).

## **6. ZAKLJUČCI**

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

- Analitičkim metodama određen je udio ulja u sjemenkama i iznosi 25,60 % te udio vlage koji iznosi 6,04 %.
- Frekvencija elektromotora koja regulira brzinu pužnice tijekom prešanja sjemenki crnog kima utječe na iskorištenje ulja.
- Smanjenjem frekvencije elektromotora povećava se volumen proizvedenog sirovog i finalnog hladno prešanog ulja crnog kima.
- Prešanjem sjemenki crnog kima kod frekvencije elektromotora 20 Hz dobivena je veća količina finalnog ulja, dok je kod veće frekvencije elektromotora od 40 Hz dobivena manja količina finalnog ulja.
- Temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače utječe na iskorištenje ulja sjemenki crnog kima tijekom hladnog prešanja.
- Povećanjem temperature grijača glave preše povećava se volumen sirovog i finalnog ulja.
- Primjenom temperature grijača glave preše 110 °C proizvedena je veća količina finalnog ulja u odnosu na primjenu niže temperature od 90 °C kada je dobivena manja količina finalnog ulja.
- Veličina nastavka na glavi preše koji definira promjer izlazne pogače utječe na iskorištenje ulja kod procesa hladnog prešanja.
- Smanjenjem nastavka otvora glave preše za izlaz pogače povećava se količina dobivenog sirovog i hladno prešanog ulja crnog kima.
- Primjenom nastavka manje veličine otvora glave preše (5 mm) dobiven je najveći volumen finalnog ulja, dok je primjenom nastavka veće veličine (11 mm) dobiven manji volumen finalnog ulja.
- Primjenom plinske kromatografije utvrđeno je da u ulju crnog kima dominiraju linolna i oleinska kiselina.
- Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima nisu u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.

## **7. LITERATURA**

- Akram Khan M: Chemical composition and medicinal properties of *Nigella sativa* Linn. *Inflammopharmacology*, 7:15-35, 1999.
- Al-Jassir MS: Chemical composition and microflora of black cumin (*Nigella sativa* L.) seeds growing in Saudi Arabia. *Food Chemistry* 45:239–242, 1992.
- Badary OA, Gamal El-din AM: Inhibitory effect of thymoquinone against 20 methylcholanthrene-induced fibrosarcoma tumorigenesis. *Cancer Detection and Prevention* 25:362-8, 2001.
- Bhakare HA, Kulkarni, AS, Khotpal RR: Lipid composition of some seeds of central India. *Journal of Food science and Technology-Mysore* 30:54-55, 1993.
- Bockisch M: Fats and oils handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Broadbent CJ, Pike OA: Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80:59-63, 2003.
- Chakravarty N: Inhibition of histamine release from mast cells by nigellone. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology* 70:237-242, 1993.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo, 2008.
- Curaković M, Lazić V, Gvozdanić J: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja. Zbornik radova, Budva, 1996.
- Dehkordi FR, Kamkhah AF: Antihypertensive effect of *Nigella sativa* seed extract in patients with mild hypertension. *Fundamental & Clinical Pharmacology*, 22:447-52, 2008.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet Novi Sad 88-91, 2005.
- Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.
- Ergović Ravančić M: Tehnologija ulja i masti - priručnik za vježbe. Veleučilište u Požegi, Požega, 2017.
- Frega N, Mozzon M, Lercker G: Effect of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76:325-329, 1999.

- Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Roudani A, Boulbaroud S, Ibrahim M, Ahmad M, Sultana S, Hadda TB, Chafchaoui-Moussaoui I, Charrouf Z: Chemical investigation of *Nigella sativa* L. seed oil produced in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 14:172-177, 2015.
- Karlović Đ i Andrić N: *Kontrola kvalitete semena uljarica*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd, 1996.
- Kemal-Aldin A, Anderson R: A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74:375-380, 1997.
- Khan MA, Chen HC, Tania M, Zhang DZ: Anticancer activities of *Nigella sativa* (black cumin). *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines* 8:226e32, 2011.
- Khare CP: *Encyclopedia of Indian medicinal plants*. NewYork: Springes-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- Martinez M, Penci C, Marin A, Ribotta P: Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability. *Journal of Food Engineering* 72: 40-45, 2013.
- Martin-Polvillo M, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC: Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society* 81:577-583, 2004.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/2019.
- Moslavac T, Jokić S, Aladić K, Galović M, Šubarić D: Proizvodnja hladno prešanog makovog ulja. *Hranom do zdravlja: 9. međunarodni znanstveno-stručni skup* 132- 143, 2016.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti, nastavni materijali*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno - tehnološki fakultet Osijek, 2015.
- Nickavar B, Mojab F, Javidnia K, Amoli MAR: Chemical composition of the fixed and volatile oils of *Nigella sativa* L. *Iran Zeitschrift fur Naturforschung* 58:629-631, 2003.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Pahlow M: *Velika knjiga ljekovitog bilja*. Cankarjeva založba, Ljubljana-Zagreb 1989.

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

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

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

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