

## Utjecaj prešanja sjemenke crnog kima na proizvodnju i kvalitetu hladno prešanog ulja

### Sažetak

U ovom radu istraživan 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.

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

### Uvod

Crni kim (*Nigella sativa* L.) je jednogodišnja cvjetnica, biljka koja pripada porodici *Ranunculaceae*, a porijeklom je iz jugozapadne Azije (Sharma i sur., 2009). 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 (Ahmad i sur., 2013)**, a njegovo postojanje poznato je još od rane povijesti čovječanstva, drevni Egipćani koristili su ga kao univerzalni lijek dok su ga Rimljani koristili u ljekovite svrhe i kao začim. Crni kim se danas upotrebljava i u prehrambene svrhe, za pripremu tradicionalnog kruha i sireva radi poboljšanja okusa ovih namirnica te u pripremi slatkog jela od paste crnog kima (Hassanien i sur., 2015). Sjemenke crnog kima doživljavaju popularnost upravo zbog proizvodnje ulja crnog kima, koje ima mnoge blagodati te pozitivne učinke na ljudsko zdravlje i prevenciju raznih bolesti (Cheikh-Rouhou i sur., 2007; Sultan i sur., 2009; Ananth i sur., 2019; Thanonkaew i sur., 2012). Glavni proizvođači ulja nalaze se na području Bliskog istoka i sjeverne Afrike, ali zbog ljekovitih svojstava proizvodnja se širi na Europu i Sjevernu Ameriku. Ulje crnog kima je visokokvalitetno ulje, a dobiva se mehaničkim putem, hladnim prešanjem očišćenih i osušenih sjemenki na pužnim prešama. Metoda hladnog prešanja je jednostavnija, jeftinija i manje radno intenzivna od tehnike ekstrakcije otapalom. U ostalom, metoda hladnog prešanja ne uključuje ni toplinsku ni kemijsku obradu, što omogućuje dobivanje ovog ulja koje će zadovoljiti potražnju potrošača za prirodnim i zdravim prehrambenim proizvodima. Obzirom da kod proizvodnje hladno prešanih nerafiniranih ulja ne postoji faza koja bi omogućila uklanjanje nepoželjnih kontaminanata iz ulja, znatno su stroži uvjeti kvalitete sirovine (Dimić,

<sup>1</sup> Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska  
student  
Autor za korespondenciju: tihomir.moslavac@ptfos.hr

2005). Proizvodnja jestivog biljnog ulja postupkom hladnog prešanja osigurava maksimalno zadržavanje bioaktivnih spojeva kao što su esencijalne masne kiseline, fenolne i flavonoidne tvari, fitosteroli, tokoferoli, tokotrienoli i dr. (Teh i Birch, 2013; Kriese i sur., 2004) i senzorska svojstva ulja jer ovdje nema termičke pripreme sirovine prije provedbe prešanja. Ulje crnog kima sadrži esencijalne masne kiseline koje su važne u ljudskoj prehrani. Bogato je polinezasićenim masnim kiselinama (PUFA), a dominira linolna kiselina (C18:2), u udjelu 58,8–61,2 % i mononezasićena masna kiselina (MUFA) oleinska kiselina 22,6–24,5 % (Lutterodt i sur., 2010). Tokoli (tokoferoli i tokotrienoli) su prirodna skupina spojeva u ovom ulju koji imaju antioksidacijska svojstva, štite ulje od oksidacije i poboljšavaju stabilnost ulja (Ramadan, 2013). Ulje crnog kima sadrži visok udio ukupnih tokola (1731 mg/g gdje je 61 % tokoferola i 39 % tokotrienola. Sastav tokoferola je takav da prevladava gama oblik (938 mg/g) te gama tokotrienol (376 mg/g) što doprinosi oksidacijskoj stabilnosti ulja (Rudzinska i sur., 2016). Također u ulju se nalaze i steroli, koji imaju važnu ulogu za ljudsko zdravlje, aktivno snižavaju kolesterol (Plat i sur., 2019). Ukupni udio sterola u ulju crnog kima je 1746 mg/kg ulja. Glavni steroli identificirani su beta-sitosterol, stigmasterol, D5-avenasterol i kampesterol. Beta-sitosterol je dominantan sterol sa 828 mg/kg (Kostadinović i sur., 2015). U ovom ulju karakterističan je timokinon (TQ), koji je topljiv u ulju i najaktivnija je komponenta sjemenke, eteričnog ulja i prešanog ulja s brojnim zdravstvenim svojstvima, djeluje kao antioksidans i protuupalno (Ahmad i sur., 2019; Danaei i sur., 2019). Razni istraživači izvještavaju da ulje sadrži visoke razine timokinona (460–873 mg/100g ulja) (Kiralan i sur., 2017; Lutterodt i sur., 2010). Postupkom hladnog prešanja sjemenki crnog kima dobiva se sirovo ulje koje ide na pročišćavanje, uklanjanje krutih čestica (sedimentacija, filtracija, centrifugiranje) radi dobivanja finalnog proizvoda hladno prešanog ulja (Shahidi, 2005). Kao nusprodukt prešanja dobiva se uljna pogača u kojoj zaostane određena količina ulja, značajni proteini, minerali, vlakna i drugi sastojci (Quezada i Cherian, 2012; Acar i sur., 2016; Thilakarathna i sur., 2018). Ulje zaostalo u pogači i proteini čine ju pogodnom sirovinom za izradu proizvoda tipa brašno dobiveno mljevenjem pogače, namaz i maslac za prehranu ljudi ili za ishranu životinja. Pogača iz sjemenki crnog kima bogata je proteinima, a osobito nekim esencijalnim aminokiselinama. Stoga se smatra kao važan izvor za ishranu životinja. Povećava se proizvodnja jaja kod pilića hranjenih pogačama (10%) (Attia i sur., 2008). Dursun (2018) je istraživao i utvrdio da se pogača crnog kima može uspješno koristiti kao potencijalni izvor za proizvodnju biovodika. Razni istraživači ukazuju na to da procesni parametri mogu utjecati na iskorištenje ulja tijekom prešanja uljarica. U prijašnjim istraživanjima (Jokić i sur., 2014) proveli su primjenom pužne preše optimizaciju proizvodnje hladno prešanog orahovog ulja te utvrdili da procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje ulja. Također su utvrdili (Moslavac i sur., 2014) da parametri hladnog prešanja sjemenki divljeg lana *Camelina sativa* L. utječu na iskorištenje sirovog ulja i finalnog hladno prešanog ulja.

Predmet istraživanja ovog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara (frekvencije elektromotora, nastavak za izlaz pogače, temperatura zagrijavanja glave preše) prešanja sjemenke crnog kima na efikasnost proizvodnje hladno prešanog ulja te njegovu kvalitetu. Također, od velike važnosti bilo je ispitati parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage i hlapljivih tvari. Kako bi se odredila efikasnost proizvodnje sirovog ulja prešanjem provedeno je određivanje količine ulja u sjemenkama crnog kima i u pogači metodom po Soxhlet-u.

## Materijali i metode

Za ispitivanje utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja korištena je sjemenka crnog kima.

**Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači**

Udio ulja u sjemenkama crnog kima i dobivenoj pogači nakon prešanja određen je ekstrakcijom ulja po Soxhletu (ISO 734-1:1998.). Udio ulja je računat prema formuli:

$$\text{Udio ulja} = (a - b) \cdot 100 / c \quad (\%) \quad (1)$$

a - masa tikvice s uljem (g);

b - masa prazne tikvice (g);

c - masa uzorka koji se ispituje (g).

**Određivanje parametara kvalitete ulja**

Na svježe proizvedenom hladno prešanom ulju crnog kima određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća primjenom standardnih metoda.

*Slobodne masne kiseline*

Slobodne masne kiseline (SMK) u ulju određene su standardnom metodom (HRN EN ISO 660:1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida. Rezultat je prikazan kao udio (%) slobodnih masnih kiselina izražen kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V \cdot c \cdot M / 10 \cdot m \quad (2)$$

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

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

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

m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

*Peroksidni broj*

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja jestivih biljnih ulja. Za njegovo određivanje najviše je korištena metoda ispitivanja primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ispitivanog ulja određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2007). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja. Vrijednost se izračunava prema jednadžbi:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \cdot 5 / m \quad (\text{mmol O}_2 / \text{kg}) \quad (3)$$

$V_1$  = 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 utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

m = masa uzorka ulja (g).

*Udio vlage*

Količina vlage je određena u sjemenkama crnog kima i proizvedenom hladno prešanom ulju. Metoda korištena za određivanje je HRN EN ISO 662:1998. Udio vlage izračunava se prema formuli:

$$\text{Udio vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (\%) \quad (4)$$

$m_0$  – masa staklene posudice (g);

$m_1$  – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g) i

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

**Udio netopljivih nečistoća**

Za određivanje netopljivih nečistoća korištena je standardna metoda HRN EN ISO 663:1992. Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema formuli:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (\%) \quad (5)$$

$m_0$  – masa uzorka (g);

$m_1$  – masa osušenog lijevka (g);

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

**Jodni broj**

Određivanjem jodnog broja ukazuje se na nezasićenost ulja ili masti. Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koja se veže na 100 g ulja ili masti. Jodni broj se određuje prema standardnoj metodi HRN EN ISO 3961:2013, a za izračun se koristi formula:

$$\text{Jodni broj} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 0,01269}{c} \quad (\text{g}/100 \text{ g}) \quad (6)$$

$V_0$  = 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).

**Saponifikacijski broj**

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti. Saponifikacijski broj se određuje prema standardnoj metodi HRN EN ISO 3657:2013, a za izračun se koristi formula:

$$\text{Saponifikacijski broj} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 2,81}{m} \quad (\text{mg KOH}/\text{g ulja}) \quad (7)$$

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

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

$m$  = masa uzorka (g).

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

**Određivanje sastava masnih kiselina u ulju**

Metilni esteri masnih kiselina pripremljeni su prema normi HRN EN ISO 12966-2: 2011. Pripremljeni metil esteri masnih kiselina analizirani su plinskom kromatografijom prema HRN EN ISO 12966-4: 2015. Za analize su korišteni plinski kromatograf 7890A (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD) sa kapilarnom kolonom ZB-WAX duljine 25 m, promjerom od 0,25 mm i debljinom stacionarne faze 0,25 mikrona (Phenomenex, USA), injektor split-splitless tehnologijom (temperatura 260 °C) i plameno ionizacijski detektor (temperatura 280 °C). Uzorak (5 µL) je injektiran s omjerom podjele od 1:40. Početna temperatura kolone bila je 60 °C s vremenom zadržavanja 2 min. Temperatura pećnice povećava se brzinom od 13 °C/min do 150 °C, zatim brzinom od 2 °C/min se zagrijava do 240 °C. Plin nosač je bio helij (99,9999 %) pri konstantnoj brzini protoka od 3 mL/min. Protok vodika je bio 70 mL/min, protok zraka je 450 mL/min, a protok plina za pripremu (dušik) bio je 15 mL/min. Metilni esteri masnih kiselina su identificirani usporedbom s retencijskim vremenima standarda od 37 metilnih estera masnih kiselina analiziranih u istim uvjetima. S uzorcima i standardima, za svaki set analiza, certificirani referentni materijal (CRM - Supelco® 37 Komponenta FAME Mix, Bellefonte, Pennsylvania, SAD), pripremljen je i analiziran pod istim uvjetima. Rezultat je izražen kao postotak (%) pojedinačnih masnih kiselina u odnosu na ukupne masne kiseline. Limit detekcije metode je 0,1%.

## Rezultati i rasprava

### Utjecaj parametara prešanja

Prije postupka prešanja određen je udio ulja u sjemenkama crnog kima te je srednja vrijednost iznosila 25,60 %. Također je određen i udio vlage u sjemenkama pri čemu je dobivena vrijednost 6,04 %. Rezultati ispitivanja utjecaja parametara prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja prikazani su u Tablicama 1-3. U Tablici 1 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja frekvencije elektromotora tijekom prešanja na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja crnog kima. Kod radnih uvjeta prešanja nastavak za izlaz pogače  $N = 7$  mm, temperatura grijača glave preše  $T = 90$  °C i frekvencija elektromotora  $F = 20$  Hz dobiveno je 195 mL sirovog ulja, temperature 40 °C. Nakon 14 dana prirodnog taloženja (sedimentacije) te vakuum filtracije sirovog ulja dobiven je volumen hladno prešanog ulja crnog kima 100 mL. Analizom pogače (nusproizvod prešanja) utvrđeno je 29,69 % zaostalog ulja u pogači. Pri radnim uvjetima prešanja  $N = 7$  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. Volumen hladno prešanog ulja također je bio manji (90 mL). Udio ulja zaostalog u pogači se povećao (31,54 %). Daljnjim povećanjem frekvencije elektromotora na 40 Hz, a pri istim uvjetima prešanja ( $T = 90$  °C,  $N = 7$  mm) dobivena je najmanja količina sirovog ulja koja je iznosila 160 mL, a temperatura sirovog ulja bila je 45 °C. Volumen proizvedenog hladno prešanog 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 hladno prešanog ulja dobiven pri najmanjoj frekvenciji elektromotora (20 Hz) te je također najmanji udio ulja zaostalog u pogači, dok je najmanji volumen sirovog i finalnog ulja dobiven pri najvećoj ispitivanoj frekvenciji elektromotora 40 Hz. Smanjenjem frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom prešanja crnog kima zaostaje manje ulja u pogači, a to rezultira većim volumenom proizvedenog finalnog hladno prešanog ulja. Primjenom veće frekvencije elektromotora, povećava se brzina pužnice što rezultira smanjenjem volumena proizvedenog hladno prešanog ulja uz porast udjela zaostalog ulja u pogači. Objašnjenje ove pojave da se tijekom hladnog prešanja, primjenom manje frekvencije elektromotora, proizvede veća količina ulja iz crnog kima može se tumačiti tako što se materijal u sustavu preše duže vrijeme zadržava što utječe na efikasnost cijedenja ulja.

**Tablica 1.** Utjecaj frekvencije elektromotora kod prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.

**Table 1.** Effect of frequency electric motor during pressing black cummin seeds on the yield oil.

Uzorak/ Sample	Masa sirovine/ Mass of raw materials	Volumen sirovog ulja/ Volume of crude oil	Temperatura sirovog ulja/ Temp. of crude oil	Volumen hladno prešanog ulja/ Volume of cold pressed oil	Vrijeme prešanja/ Pressing time	Masa pogače/ Mass of cake	Udio ulja u pogači/ Oil share in cake	Udio vode u pogači/ Water share in cake
	(kg)	(mL)	(°C)	(mL)	(min)	(g)	(%)	(%)
$N = 7$ mm $T = 90$ °C $F = 20$ Hz	1	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
$N = 7$ mm $T = 90$ °C $F = 30$ Hz	1	165	43	90	3:13	841,55	31,54	5,92
$N = 7$ mm $T = 90$ °C $F = 40$ Hz	1	160	45	81	2:33	840,55	32,80	5,92

Udio ulja u sjemenkama crnog kima je 25,60 %, a udio vode 6,04%.

N – veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm);

F – frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz);

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

Tablica 2 prikazuje rezultate utjecaja veličine nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja. Korišteni nastavci za izlaz pogače imali su promjer 11 mm, 7 mm i 5 mm. Prešanjem sjemenke crnog kima kod parametara T = 90 °C, F = 20 Hz te korištenjem nastavka N = 11 mm proizvedeno je 165 mL sirovog ulja čija je temperatura nakon izlaza iz kontinuirane pužne preše iznosila 35 °C. Volumen hladno prešanog ulja iznosio je 65 mL, a određen je nakon sedimentacije u trajanju 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 grijača glave preše i frekvencije elektromotora tijekom prešanja primjećuje se porast volumena ulja. Dobiveni volumen sirovog ulja iznosio je 195 mL, temperatura sirovog ulja 40 °C, a volumen hladno prešanog ulja 100 mL. U pogači je zaostalo manje ulja (29,69 %). Također, kod istih parametara temperature grijača glave preše i frekvencije elektromotora, promatran je i utjecaj nastavka za izlaz pogače od 5 mm. Korištenjem nastavka za izlaz pogače promjera 5 mm, dobiven je najveći volumen sirovog ulja (285 mL) i hladno prešanog ulja (175 mL), a temperatura sirovog ulja je bila 47 °C. Udio zaostalog ulja u pogači je bio najmanji korištenjem ovog nastavka, a iznosio je 26,52 %. Iz navedenih rezultata zaključuje se da je iskorištenje ulja, kako sirovog, tako i hladno prešanog, bilo najveće pri korištenju nastavka za izlaz pogače najmanjeg promjera. Također, pri korištenju najmanjeg nastavka za izlaz pogače, udio ulja i udio vode u pogači je najmanji. Što je veličina otvora za izlaz pogače na glavi preše manja, to je procesni tlak tijekom prešanja veći pa se proizvede veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja te je manje zaostalog ulja u pogači (Rac, 1964; Moslavac i sur., 2014).

**Tablica 2.** Utjecaj veličine otvora glave preše kod prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.

**Table 2.** Effect of nozzle size head presses during pressing black cumin seeds to yield oil.

Uzorak/ Sample	Masa sirovine/ Mass of raw materials (kg)	Volumen sirovog ulja/ Volume of crude oil (mL)	Temperatu- ra sirovog ulja/ Temp. of crude oil (°C)	Volumen hladno prešanog ulja/ Volume of cold pressed oil (mL)	Vrijeme prešanja/ Pressing time (min)	Masa pogače/ Mass of cake (g)	Udio ulja u pogači/ Oil share in cake (%)	Udio vode u pogači/ Water share in cake (%)
N = 11 mm T = 90 °C F = 20 Hz	1	165	35	65	4:46	790,30	30,80	6,19
N = 7 mm T = 90 °C F = 20 Hz	1	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
N = 5 mm T = 90 °C F = 20 Hz	1	285	47	175	5:00	740,60	26,52	5,77

Rezultati ispitivanja utjecaja temperature grijača glave preše kod prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja vidljivi su u Tablici 3. Dobiveni rezultati pokazuju da se porastom tem-

perature glave preše povećava iskorištenje ulja. Prešanjem kod procesnih parametara  $F = 20$  Hz,  $N = 7$  mm i 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 hladno prešanog ulja iznosio je 100 mL, a 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. Također dobiven je i veći volumen hladno prešanog ulja (188 mL). 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  $110$  °C, dobiven je najveći volumen sirovog ulja 295 mL, a temperatura sirovog ulja iznosila je  $49$  °C. Volumen hladno prešanog ulja također je bio veći, a iznosio je 195 mL. Udio ulja zaostalog u pogači smanjio se na 22,71 %. Iz provedenog istraživanja i rezultata utvrđeno je da se veća količina sirovog i hladno prešanog ulja dobiva pri temperaturi grijača glave preše  $110$  °C, a najmanja količina ulja pri najmanjoj ispitivanoj temperaturi  $90$  °C. Martinez i sur. (2013) i Aladić i sur. (2014.) u svojim istraživanjima objašnjavaju da rastom temperature grijača glave preše, raste i količina proizvedenog 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  $110$  °C.

**Tablica 3.** Utjecaj temperature grijača glave preše kod prešanja sjemenke crnog kima na iskorištenje ulja.

**Table 3.** Effect of temperature head heater during pressing black cumin seeds to yield oil.

Uzorak/ Sample	Masa sirovine/ Mass of raw materials (kg)	Volumen sirovog ulja/ Volume of crude oil (mL)	Temperatura sirovog ulja/ Temp. of crude oil (°C)	Volumen hladno prešanog ulja/ Volume of cold pressed oil (mL)	Vrijeme prešanja/ Pressing time (min)	Masa pogače/ Mass of cake (g)	Udio ulja u pogači/ Oil share in cake (%)	Udio vode u pogači/ Water share in cake (%)
N = 7 mm F = 20 Hz T = 90 °C	1	195	40	100	4:59	808,30	29,69	6,18
N = 7 mm F = 20 Hz T = 100 °C	1	275	48	188	4:55	735,66	24,67	5,92
N = 7 mm F = 20 Hz T = 110 °C	1	295	49	195	4:53	731,05	22,71	6,00

#### Parametri kvalitete ulja

Osnovni parametri kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vode i udio netopljivih nečistoća prikazani su u Tablici 4. Dobivene vrijednosti osnovnih parametara kvalitete ulja nisu u skladu s vrijednostima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019.), što može ukazivati na to da sjemenka nije adekvatno pripremljena i skladištena te je došlo do hidrolitičke razgradnje ulja

što rezultira porastom kiselosti ulja. Također je došlo i do oksidacijskog kvarenja ulja tijekom skladištenja sirovine, a rezultat toga je povećani peroksidni broj ulja. Dobiveni rezultati mogu ukazivati i na starost sirovine (sjemenke crnog kima). Atta (2003) navodi sastav hladno prešanog ulja crnog kima gdje ukazuje da triacilglicerol predstavlja glavnu frakciju lipida u ulju te doprinosi 57,5 % ukupnih neutralnih lipida (NL), dok NL profil karakterizira visoka razina slobodnih masnih kiselina (14,2 % ukupnih NL). Monoacilglicerola ima 4,8 %, diacilglicerola 5,1 %, a slobodnih sterola 3,0 % i estera sterola 2,5 %. 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 ispitivane su kemijske karakteristike ulja (jodni broj i saponifikacijski broj) potrebne za njegovu identifikaciju te prikazane u Tablici 4. Vrijednosti jodnog broja 78,63 ( $\text{gI}_2/100\text{g}$ ) i saponifikacijskog broja 202,62 ( $\text{mg KOH/g}$  ulja) odgovaraju vrijednostima iz literature.

**Tablica 4.** Kemijske karakteristike ulja crnog kima  
**Table 4.** Chemical characteristics of black cumin oil

Parametar kvalitete/ Quality parameter	Ulje crnog kima/ Black cumin oil
Peroksidni broj (Pbr)/ Peroxide value ( $\text{mmol O}_2/\text{kg}$ )	28,5
Slobodne masne kiseline (SMK)/Free fatty acids (% oleinske kiseline)	10,18
Voda/Water (%)	0,076
Netopljive nečistoće/Insoluble impurities (%)	0,49
Jodni broj/Iodine value ( $\text{gI}_2/100\text{g}$ )	78,63
Saponifikacijski broj/Saponification value ( $\text{mg KOH/g}$ )	202,62

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, eikosadienska, linolenska, miristinska i dr. Analizom sastava masnih kiselina na uzorku ulja crnog kima, utvrđeno je da dominira u najvećem udjelu polinezasićena linolna kiselina (C18:2) čiji udjel iznosi 61,07 %, a najzastupljenija nakon linolne je mononezasićena oleinska (C18:1) kiselina s udjelom 21,12 %. Od zasićenih masnih kiselina dominira palmitinska kiselina (C16:0) 11,30 %. Ovi dobiveni podatci su u skladu s literaturnim navodima. Gharby i sur., (2015) navode da ulje crnog kima sadrži visok udio polinezasićenih (PUFA), mononezasićenih (MUFA) i zasićenih (SFA) masnih kiselina. Glavne masne kiseline su linolna (C18:2) i oleinska (C18:1) za nezasićene masne kiseline, dok je palmitinska kiselina (C16:0) glavna SFA. Najdominantnija je linolna kiselina (47,5 % - 61,2 %), oleinska kiselina je glavna MUFA (18,9 % - 24,5 %). Glavna SFA je palmitinska kiselina (12,0 % - 13,2 %).



**Tablica 5** Sastav masnih kiselina  
**Table 5** Fatty acid composition

Masna kiselina/ Fatty acid	Udio/Share (%)	Standardna devijacija/ Standard deviation
C4:0	0,32	0,00
C14:0	0,15	0,01
C16:0	11,30	0,07
C16:1	0,28	0,14
C18:0	2,55	0,00
C18:1n9c+t	21,12	0,05
C18:2n6c	61,07	0,11
C18:3n3	0,36	0,04
C20:0	0,16	0,01
C20:1	0,33	0,05
C20:2n6	2,18	0,03
C24:0	0,18	0,05

## Zaključak

Procesni parametri hladnog prešanja sjemenke crnog kima utječu na iskorištenje ulja. Prešanjem crnog kima kod otvora glave preše manjeg promjera, a konstantne frekvencije elektromotora i temperature glave preše, dobivena je značajno veća količina hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači. Manji otvor glave preše otežava izlaz pogače što dovodi do porasta tlaka unutar preše, a to rezultira većim iskorištenjem ulja. Frekvencija elektromotora utječe na proizvodnju sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Prešanjem kod manje frekvencije elektromotora (20 Hz) proizvedena je veća količina hladno prešanog ulja i manje je ulja zaostalo u pogači u odnosu na primjenu veće frekvencije (30 Hz i 40 Hz). Manja frekvencija elektromotora osigurava manju brzinu pužnice tijekom prešanja pri čemu se materijal duže vrijeme zadržava u preši gdje je izložen tlaku te se postiže veće iskorištenje ulja. Porastom temperature grijača glave preše povećava se količina proizvedenog hladno prešanog ulja crnog kima. Prešanjem crnog kima kod veće temperature glave preše izlazni materijal u preši (pogača) poprima plastična svojstva i smanjuje se viskoznost što dovodi do većeg iskorištenja ulja. Primjenom plinske kromatografije utvrđeno je da u ulju crnog kima dominiraju linolna i oleinska kiselina.

## Literatura

- Acar, R., Gecgel, U., Dursun, N., Hamurcu, M., Nizamlioglu, A., Ozcan, M. M. (2016) Fatty acids, minerals contents, total phenol, antioxidant activity and proximate analyses of *Nigella sativa* seed cake and seed cake oil. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 22 (1), 35–38.
- Ahmad, A., Husain, A., Mujeeb, M., Khan, S. A., Najmi, A. K., Siddique, N. A. (2013) A review on therapeutic potential of *Nigella sativa*: A miracle herb. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 3 (5), 337–352.
- Ahmad, A., Mishra, R. K., Vyawahare, A., Kumar, A., Rehman, M. U., Qamar, W. (2019). Thymoquinone (2-isopropyl-5-methyl-1,4-benzoquinone) as a chemopreventive / anticancer agent: Chemistry and biological effects. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27 (8), 1113–1126. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.09.008>.
- Aladić, K., Jokić, S., Moslavac, T., Tomas, S., Vidović, S., Vladić, J., Šubarić, D. (2014) Cold Pressing and Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Hemp (*Cannabis sativa*) Seed Oil. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 28 (4), 481–490.
- Ananth, D. A., Deviram, G., Mahalakshmi, V., Sivasudha, T., Tietel, Z. (2019) Phytochemical composition and antioxidant characteristics of traditional cold pressed seed oils in South India. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17, 416–421.
- Atta, M. B. (2003) Some characteristics of nigella (*Nigella sativa* L.) seed cultivated in Egypt and its lipid profile. *Food Chemistry*, 83, 63–68.

- Attia, Y. A., El-Din, A. E.-R. E. T., Zeweil, H. S., Hussein, A. S., Qota, E. S. M., Arafat, M. A. (2008) The effect of supplementation of enzyme on laying and reproductive performance in Japanese quail hens fed nigella seed meal. *Journal of Poultry Science*, 45 (2), 110–115.
- Cheikh-Rouhou, S., Besbes, S., Hentati, B., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H. (2007) Nigella sativa L.: Chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. *Food Chemistry*, 101 (2), 673–681.
- Danaei, G. H., Memar, B., Ataee, R., Karami, M. (2019) Protective effect of thymoquinone, the main component of Nigella sativa, against diazinon cardio-toxicity in rats. *Drug and Chemical Toxicology*, 42 (6), 585–591.
- Dimić, E. (2005). *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet. Novi Sad: Feljton.
- Dursun, N. (2018) Research of the efficiency of biohydrogen gain from waste black cumin (Nigella sativa) in anaerobic bioreactors. Ph.D. thesis Şanlıurfa/Turkey: Harran University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Environmental Engineering.
- Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Roudani, A., Boulbaroud, S., Ibrahimi, M. (2015) Chemical investigation of Nigella sativa L. seed oil produced in Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 14 (2), 172–177.
- Hassanien, M. F. R., Assiri, A. M. A., Alzohairy, A. M., Oraby, H. F. (2015) Health-promoting value and food applications of black cumin essential oil: An overview. *Journal of Food Science and Technology*, 52 (10), 6136–6142.
- HRN EN ISO 662: 1998. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine vode i hlapljivih tvari.
- HRN EN ISO 663: 1992. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje količine netopljivih nečistoća.
- HRN EN ISO 660: 1996. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje kiselinskog broja i kiselosti.
- HRN EN ISO 3960: 2007. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje peroksidnog broja, Jodometrijsko određivanje točke završetka.
- ISO 734-1: 1998. - Određivanje masti po Soxhletu.
- HRN EN ISO 3961: 2013. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje jednog broja.
- HRN EN ISO 3657: 2013. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje broja osapunjenja.
- HRN EN ISO 12966-2: 2011. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje metilnih estera masnih kiselina plinskom kromatografijom - 2. dio: Priprava metilnih estera masnih kiselina.
- HRN EN ISO 12966-4: 2015. - Životinjske i biljne masti i ulja - Određivanje metilnih estera masnih kiselina - 4. dio: Metoda plinske kromatografije na kapilarnim kolonama.
- Jokić, S., Moslavac, T., Bošnjak, A., Aladić, K., Rajić, M., Bilić, M. (2014) Optimisation of walnut oil production. *Croat. J. Food Sci. Technol.* 6 (1), 27-35.
- Kiralan, M., Ulas, M., Ozaydin, A., Ozdemir, N., Ozkan, G., Bayrak, A. (2017) Blends of cold pressed black cumin oil and sunflower oil with improved stability: A study based on changes in the levels of volatiles, tocopherols and thymoquinone during accelerated oxidation conditions. *Journal of Food Biochemistry*, 41 (1)e12272.
- Kostadinović Velickovska, S., Bruhl, L., Mitrev, S., Mirhosseini, H., Matthäus, B. (2015) Quality evaluation of cold-pressed edible oils from Macedonia. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117 (12), 2023–2035.
- Kriese, U., Schumann E., Weber, W. E., Beyer, M., Brühl, L., Matthäus, B. (2004) Oil content, tocopherol composition and fatty acid patterns of the seeds of 51 *Cannabis sativa* L. genotypes. *Euphytica*, 137, 339–351.
- Lutterodt, H., Luther, M., Slavin, M., Yin, J.-J., Parry, J., Gao, J.-M. (2010) Fatty acid profile, thymoquinone content, oxidative stability, and antioxidant properties of cold-pressed black cumin seed oils. *LWT- Food Science and Technology*, 43 (9), 1409–1413.
- Martinez, M., Penci, C., Marin, A., Ribotta, P. (2013) Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability. *J. Food Eng.* 72, 40-45.
- Ministarstvo poljoprivrede. Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 11/2019.
- Moslavac, T., Jokić, S., Šubarić, D., Aladić, K., Vukoja, J., Prce, N. (2014) Pressing and Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Camellina sativa* oil. *Ind. Cro. Prod.*, 54, 122-129.
- Quezada, N., Cherian, G. (2012) Lipid characterization and antioxidant status of the seeds and meals of *Camellina sativa* and flax. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114, 974–982.
- Plat, J., Baumgartner, S., Vanmierlo, T., Lutjohann, D., Calkins, K. L., Burrin, D. G., (2019) Plant-based sterols and stanols in health & disease: "Consequences of human development in a plant-based environment?" *Progress in Lipid Research*, 74, 87–102.
- Rac, M. (1964) *Ulja i masti*. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja. Beograd: Privredni pregled.
- Ramadan, M. F. (2013) Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidant characteristics. *Industrial Crops and Products*, 43, 65–72.
- Rudzinska, M., Hassanein, M. M. M., Abdel-Razek, A. G., Ratusz, K., Siger, A. (2016) Blends of rapeseed oil with black cumin and rice bran oils for increasing the oxidative stability. *Journal of Food Science and Technology*, 53 (2), 1055–1062.
- Shahidi, F. (2005) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Sixth edition), Volume 1, Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects*. Eiley-Interscience publication.
- Sharma, N. K., Ahirwar, D., Jhade, D., Gupta, S. (2009) Medicinal and pharmacological potential of Nigella sativa: A review. *Ethnobotanical Review*, 13, 946–955.
- Sultan, M. T., Butt, M. S., Anjum, F. M., Jamil, A., Akhtar, S., Nasir, M. (2009) Nutritional profile of indigenous cultivar of black cumin seeds and antioxidant potential of its fixed and essential oil. *Pakistan Journal of Botany*, 41 (3), 1321–1330.
- Teh, S.S., Birch, J. (2013) Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *J. Food Compos. Anal.*, 30, 26–31.
- Thanonkaew, A., Wongyai, S., McClements, D. J., Decker, E. A. (2012) Effect of stabilization of rice bran by domestic heating on mechanical extraction yield, quality, and antioxidant properties of cold-pressed rice bran oil (*Oryza sativa* L.). *LWT- Food Science and Technology*, 48 (2), 231–236.
- Thilakarathna, R. C. N., Madhusankha, G. D. M. P., & Navaratne, S. B. (2018) Comparison of physico-chemical properties of Indian and Ethiopian origin black cumin (*Nigella sativa*) seed cake. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 3 (4), 30–31.



*Original scientific paper*

## ***Influence of black cumin seed pressing on the production and quality of cold pressed oil***

### **Abstract**

*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*