

MASTI I ULJA, materijali biljnog ili životinjskog porijekla koji se najvećim dijelom (do 97%) sastoje od triestera glicerola s masnim kiselinama, (v. *Karboksilne kiseline*, TE6, str. 665), tzv. *triglicerida*.

Zbog toga se ti materijali ponekad nazivaju trigliceridskim mastima i uljima, posebno kad treba biti sasvim načisto da se ne radi o nekim drugima, jer se pod mastima i uljima u širem smislu razumijevaju sve tvari s fizikalnim svojstvima tih materijala.

Masti i ulja mogu se dobiti i sintezom. Sintetske masti i ulja proizvode se u pokusnom mjerilu za vrijeme drugoga svjetskog rata u Njemačkoj. Međutim, ona danas nemaju skoro nikakvo značenje.

Masti se od ulja fizikalno razlikuju agregatnim stanjem na običnim temperaturama, masti su plastične (polučvrste), a ulja kapljevit. Da se izbjegne stalno spominjanje tih dvaju naziva jednoga uz drugi, u nastavku se, osim tamo gdje je agregatno stanje važno, masti i ulja jednostavno nazivaju mastima, odnosno uljima, već prema tome koji od tih dvaju naziva bolje odgovara.

Životinjske masti, posebno kozji i ovčji loj, upotrebljavale su se za hranu u kameno doba. Dobijale su se istaljivanjem iz masnog tkiva. Od davnine je poznato i dobivanje maslaca od kozjeg mlijeka. Tokom neolitika počeo je uzgoj uljarica (biljaka iz kojih se dobivaju ulja). U ostacima kruha iz tog doba nađeno je sjeme maka. U sojenicama iz bronzanog doba nađeni su tragovi preradbe sjemenja uljane repice i lana.

U *pretpovijesno doba* u Egiptu su se iskorištavali lan, arašid i sezam, a u Palestini, Siriji i na Kreti uzgajala se maslina. Fenički i grčki kolonisti prenijeli su je na Siciliju i u Italiju. Vjerojatno su stari Egipćani upotrebljavali masti za podmazivanje pri transportu materijala za kamene građevine. Vrlo rano pojavio se i uzgoj pamuka, a već 2838. spominje se uzgoj soje i konoplje u Kini. Svojstva masti počeli su ispitivati indijski učenjaci već prije ~3000 godina.

U početku su se ulja iz tih materijala dobivala vrlo jednostavnim uređajima npr. tucalima, trljanjem među kamenjem, ali već u starom vijeku počeli su se za to upotrebljavati kameni mlinovi. U starom Egiptu upotrebljavale su se primitivne preše (npr. preše za izimanje). U II i III stoljeću u sjevernoj se Africi proizvodilo ulje upotrebom kamenih mlinova u postrojenjima veličine današnjih tvornica.

U Evropi su se plodovi uljarica počeli prerađivati mnogo kasnije. Sve do XVI stoljeća ta je preradba bila kućna radinost. Tada se počelo proizvoditi laneno ulje u zanatskoj djelatnosti, mljevenjem sjemenja kamenim mlinovima zagonjenim konjskim zapregama, grijanjem samljevenog materijala u kotlovima na otvorenoj vatri i zatim isprešavanjem pomoću vrlo primitivnih preša.

Tumačenje strukture masti započelo je radovima C. W. Scheelea, koji je 1780. dobio glicerol iz maslinova ulja. Osnivačem znanstvene kemije masti smatra se E. Chevreul, koji je oko 1815. spoznao da su masti spojevi koji nastaju od glicerola i masnih kiselina.

Sve do sredine XIX stoljeća maslac i goveđi loj bile su glavne jestive masti u najvećem dijelu Evrope, u manjoj mjeri još i svinjska mast. Veliki napredak u tehnologiji masti postignut je otkrićem margarina (H. Mege-Mouries, 1870), koji se 1872. počeo proizvoditi u Francuskoj kao nadomjestak za maslac. Krajem XIX stoljeća počela su se dobivati ulja isprešavanjem hidrauličkim prešama i ekstrakcijom otapalima uz visoka iskorišćenja sirovina. Time su postavljeni temelji suvremene proizvodnje masti. Dalji veliki napredak tehnologije masti postignut je primjenom ekspelera u isprešavanju i hidrogenacije u njihovu oplemenjivanju početkom našeg stoljeća. Tridesetih godina masti su se počele oplemenjivati i intersterifikacijom i frakcioniranjem.

Razvoj i tehnologije i proizvodnje masti poslije drugoga svjetskog rata bio je vrlo brz. Izrađeno je mnogo novih, kontinualnih i vrlo uspješnih postupaka za dobivanje i za oplemenjivanje masti.

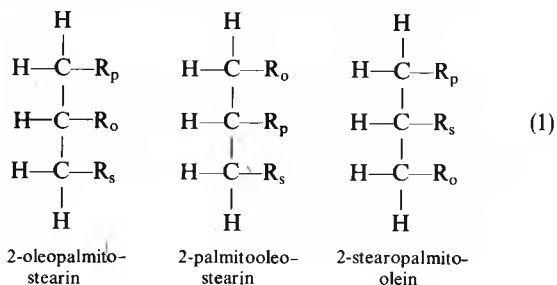
SASTAV I STRUKTURA MASTI

Osim triglicerida, svježe sirove masti skoro redovito sadrže i monoestere i diestere glicerola s masnim kiselinama (monogliceride, odnosno digliceride), masne kiseline, lipide, voskove, steride i njihove estere, izoprenoide i različite druge stvari.

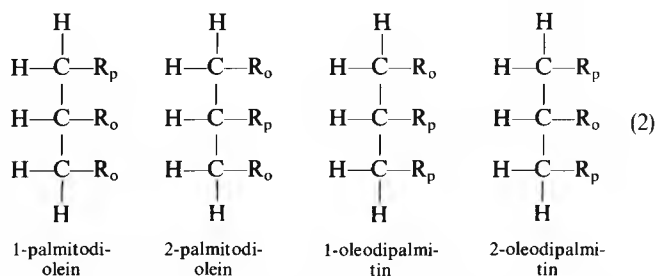
Osim što je složen, sastav masti varira i u zavisnosti od različitih faktora. Već sastav masti u masnom tkivu organizma varira u zavisnosti od uvjeta u kojima se razvio, još više od načina rukovanja tim tkivom kao sirovinom. Varijacije se sastava svježih masti pojavljuju i kao posljedice razlika procesa kojima su dobivene. Osim toga, zbog dosta velike osjetljivosti njihovih sastojaka, sastav se masti mijenja i pod utjecajem vode, zraka, svjetla i topline za vrijeme njihova čuvanja od proizvodnje do upotrebe. Najveće time uzrokovane promjene masti nastaju hidrolizom, oksidacijom i polimerizacijom.

Gliceridi. U molekulama pojedinih triglicerida masti mogu se nalaziti kiselinski radikali (*acili*) samo jedne masne kiseline, ili radikali više njih. Prvi su tzv. jednostavni trigliceridi. Svi ostali nazivaju se miješanim trigliceridima. Miješani trigliceridi s acilima triju različitih masnih kiselina u molekulama imaju tri

izomerna oblika, već prema tome koji je od tih radikala u položaju 2; npr. miješani triglicerid s acilima palmitinske, oleinske i stearinske kiseline (R_p , R_o , R_s) ima izomerne oblike



Miješani trigliceridi s acilima samo dviju različitih masnih kiselina također mogu biti izomeri, ali i spojevi s različitim bruto-formulama, npr.

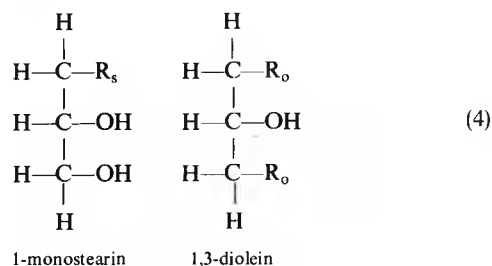


U gliceridskom materijalu svake masti vezano je više različitih acila (ne računajući acile koji se nalaze samo u tragovima, obično njih desetak), pa je on vrlo složenog sastava: ako je x broj različitih masnih kiselina, u njihovoj smjesi koja se dobije saponifikacijom neke masti (tzv. *ukupne masne kiseline*, UMK) broj (N) njenih mogućih triglicerida, uključivši i pozicijske izomere, jest

$$N = \frac{x + x^2}{2} \quad (3)$$

Ipak, sadržaj različitih triglicerida u određenoj masti ne odgovara statističkoj raspodjeli, jer su nezasićeni acili u biljnim mastima najčešće vezani u položaju 2, a u životinjskim u položaju 1 i 3. Primjeri ekstreme nestatističke raspodjele acila u trigliceridskom materijalu masti jesu kakaov maslac (sa ~40% 1-palmito-2-oleo-3-stearina) i svinjska mast (sa ~20% 2-palmitodioleina).

Sadržaj diglicerida u mastima dosiže do ~3%, a sadržaj monoglicerida do ~1%. Pod uvjetima povoljnim za migraciju acila u molekulama diglicerida i monoglicerida teže se smještaju u vanjske položaje. Ti uvjeti vladaju pri proizvodnji masti, pa su digliceridi i monogliceridi u komercijalnim mastima 1,3-spojevi, odnosno 1-spojevi, npr.



U znatnijim se količinama digliceridi i monogliceridi nalaze u mastima niže kakvoće, gdje su nastali parcijalnom enzimatskom hidrolizom triglicerida. U industriji se dosta upotrebljavaju smjese monoglicerida i diglicerida koji se obično dobivaju glicerolizom masti.

Masne kiseline. Pod masnim kiselinama neke masti općenito se razumijevaju njene UMK. Zapravo u svježim mastima

nalazi se vrlo malo masnih kiselina (obično ~0,1%). Te se masne kiseline nazivaju *slobodnim masnim kiselinama* (SMK, često prema anglosaskoj terminologiji FFA kao skraćenica naziva *free fatty acids*).

Sve se razlike svojstava među pojedinim mastima mogu korelacionirati sa sastavom njihovih UMK. Tako je očit odnos između polučvrstog stanja masti, odnosno kapljevitog stanja ulja na običnim temperaturama (tabl. 1) i velikog sadržaja zasićenih, odnosno velikog sadržaja nezasićenih masnih kiselina (kiselina s $x = 0$, odnosno s $x \geq 1$) u njihovim UMK. Dakako, taj odnos treba pripisati razmjerno visokim talištima zasićenih i niskim talištima nezasićenih masnih kiselina. Naprotiv temperature su taljenja mliječne i većine biljnih masti, koje su u usporedbi s drugim mastima niže, u korelaciji s velikim sadržajem masnih kiselina s razmjerno malim molekulama (s lancima od 14 i manje atoma ugljika) u njihovim UMK. Veći reaktivitet ulja u usporedbi s mastima u očitijoj je korelaciji s visokim sadržajem nezasićenih, osobito dienskih, trienskih i polienskih kiselina u UMK ulja, posebno lanenoga te ulja od morskih životinja.

Sadržaj pojedinih masnih kiselina u UMK neke masti varira unutar nekih granica u zavisnosti od različitih činilaca, npr. od vanjskih uvjeta tokom razvoja organizma od kojega je ta mast potekla, a u biljnim mastima i uljima od sorte. Tako su npr. uzgojene sorte uljane repice od kojih se dobivaju ulja sa svega ~1% eruka-kiseline (kiselina sa C_{22} i $x = 1$), ali 60% oleinske kiseline (C_{18} ; $x = 1$) u UMK.

Slobodne masne kiseline nalaze se u znatnijim količinama u mastima u kojima su već nastupile promjene hidrolizom triglicerida, pa je njihov sadržaj jedno od glavnih mjerila za određivanje kakvoće masti.

Lipidi (lipoidi, lipini) su tvari po fizikalnim svojstvima slične mastima, iz kojih se hidrolizom također dobivaju masne kiseline ili derivati masnih kiselina, te proizvodi koji sadrže vezani fosfor ili dušik ili i fosfor i dušik. U prirodi se lipidi redovito nalaze u masnom tkivu organizama i iz njega se izdvajaju zajedno sa sirovim mastima, jer su topljivi u njima. Lipidi iz kojih se dobivaju hidrolizati sa sadržajem spojeva fosfora nazivaju se *fosfolipidima*. (Druge važne skupine lipida jesu *galaktolipidi*, *glikolipidi*.) Općenito se lipidi razvrstavaju na *fosfatide* i *cerebrozide*.

Fosfatidi su tvari koje se smiju promatrati kao derivati monoestera nekih poliola i fosforne kiseline. Glavne skupine fosfatida jesu lecitini, kefalini i sfingomielini. Cerebrozidi i sfingomielini ne nalaze se u biljnim mastima. Ni njihova prisutnost u mastima životinjskog porijekla nema skoro nikakvo značenje za industriju. Naprotiv, *lecitini* i *kefalini* vrlo su važni sastojci, posebno nekih sirovina biljnih ulja, jer ne samo što se u tim uljima nalaze u razmjerno velikim količinama (tabl.

Tablica 2
NEKI OD NAJVAŽNIJIH SLUČAJEVA
POJAVE FOSFATIDA U SIROVIM ULJIMA

Sirovina od koje je proizvedeno sirovo ulje	Sadržaj fosfatida %
Soja	1,1...3,2
Kukuruzne klice	1,0...~2
Suncokret	<1,5
Pamuk	0,7...0,9
Arašid (afrički)	0,3...0,4
Lan	~0,3
Repica	~0,1

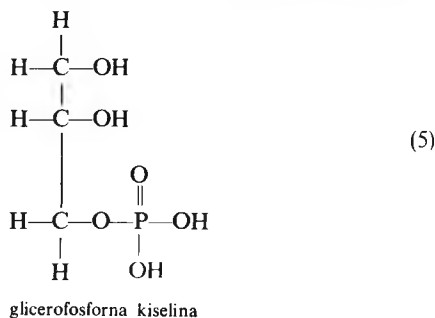
Tablica 1
SASTAV % UMK NAJVAŽNIJIH MASTI I ULJA

Skupina	Porijeklo	Vrsta	Broj atoma ugljika u lancu molekule; broj (x) dvostrukih veza u lancu																			
			<10		12		14		16		18				20			22			24	
			x=0	x=0	x=1	x=0	x=1	x=0	x=1	x=0	x=1	x=2	x=3	x=0	x=1	x>1	x=0	x=1	x>1	x=0	x>1	
Ulja	Biljno	Soja, ricinus Suncokret, sezam		tr.		<0,5 <0,2		7...10 4...9	<0,5	3...5 3...6	22...31 14...35	49...55 50...57	6...11 <0,1	~0,5 <1	~0,5 <0,5		0,5 do 1,5	tr.	<0,5			
		Arašid, saflor		tr.		tr.		7...12	~0,5	1,5...5	35...70	14...44	tr.	~1,5	0,5 do 1,5		2...4	tr.	1,2 do 2			
		Pamuk, tung		tr.		0,5...2		16...17	<1	2...3	22...35	40...52	tr.	<1								
		Repica (klasična)		tr.		tr.		2...4	~0,5	1...2	11...24	10...12	7...13	0,5...1	~10		0,5 do 2	41 do 52	~0,5			
		Maslina				tr.		7...16	1...2	1...3	64...86	4...15	0,5...1	~0,5	~0,5							
		Sezam				tr.		8...9	tr.	3...6	35...46	40...48		~0,5	tr.							
		Lan		tr.		tr.		6...7	tr.	3...5	20...26	14...20	51...54	tr.								
		Kukuruzna klica		tr.		tr.		9...19	<0,5	1...3	26...40	40...55	~1	~0,5	~0,5				<0,5			
		Saflor		tr.		tr.		tr.	~5	2...3	12...20	70...80	tr.	~0,5	tr.		~1		~1			
	Živo- tinjsko	Haringa	tr.	tr.		~7	~1	12...16	~10	~2		20...32		~0,5	9 do 15	6 do 9		11 do 16	7 do 12			
Srdela			tr.		5...6		~10	12...13	2...3		~14			~2	~25		~1	~6				
Kit		tr.	~0,5	tr.	4...10	1...3	10...18	13...20	1...3	24...33	1...2	tr.	tr.	10 do 15	1 do 6		4 do 10	5 do 7	0,2			
Masti	Biljno	Kokos	~13	45 do 50		13...90	tr.	8...9	tr.	2...3	5...8	1...3										
		Babasu-orah	~12	~44		15		8...9		2...3	16...18	1...2					~0,5					
		Kakaovac (k. maslac)		tr.		tr.		23...30	~0,5	32...37	30...37	2...4	tr.	<1								
		Košnice palme	~7	47 do 52		16		6...9		2...3	10...18	1...3										
	Pulpa pal- mina ploda	tr.	tr.		1...2		40...45	~0,5	4...6	33...41	10...12	tr.	~0,5					do ~0,5				
	Živo- tinjsko	Mliječna (maslac)	7...9	2...5	~0,5	8...14	~2	24...32	3	9...13	19...33	1...4	2...6	~2		~2*						
		Ovčja (o. loj)	tr.	~0,5		1...4	~0,5	22...30	3...4	15...30	31...56	3...7	~0,5	tr.		~0,5*	tr.					
		Goveđa (g. loj)	tr.	~0,5		3...6	~0,5	25...38	3...4	15...28	26...50	1...3	0...1	~0,5		~0,5*	tr.					
		Svinjska	tr.	~0,5	tr.	~1	tr.	24...32	~3	8...15	39...52	4...13	~1	~0,5		0,5 do 1		tr.				

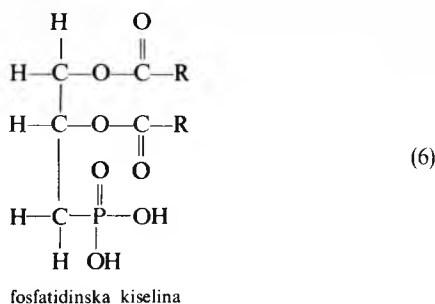
* Zajedno s kiselinama s lancem od 22 i 24 atoma ugljika sa $x > 1$; tr. tragovi

2) nego diktiraju postupke njihove preradbe. (Moraju se izdvojiti i korisno upotrijebiti.) Sadržaj fosfatida rafiniranih biljnih ulja vrlo je malen i zbog toga beznačajan za njihova upotreba svojstva. I neke masti životinjskog porijekla sadržavaju znatne količine fosfatida, posebno maslac od kravljeg mlijeka (do 1,4%).

Lecitini i kefalini smiju se promatrati kao derivati glicerofosforne kiseline

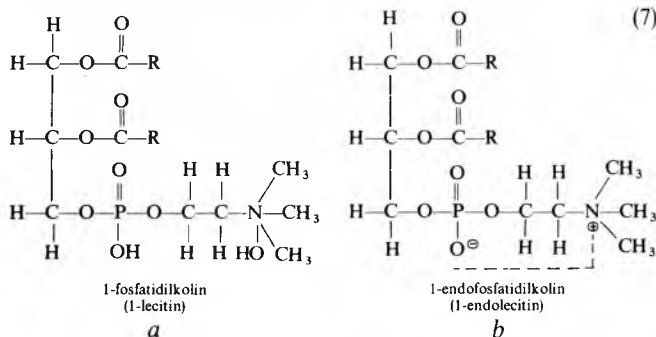


odnosno njenog izomera s fosfatnom skupinom u položaju 2, koji nastaju esterifikacijom okski-skupina glicerolne komponente molekule masnim kiselinama i neutralizacijom fosfatne komponente molekule nekim bazičnim spojem dušika, ili također esterifikacijom nekim poliolum. Proizvodi prve faze tako zamišljenog procesa jesu tzv. fosfatidinske kiseline, npr. s fosfatnom skupinom u položaju 1:



koji se, osim položajem fosfatne skupine, međusobno razlikuju još i vrstom acila u njihovim molekulama. (Sastav UMK iz hidrolizata fosfatida bitno se razlikuje od sastava UMK ulja iz kojih su ti fosfatidi izdvojeni. U navedenoj formuli i formuli fosfatida koje slijede R znači ugljikovodični dio molekule bilo koje masne kiseline. Fosfatidinske kiseline također su sastojci fosfatidnog materijala ulja.)

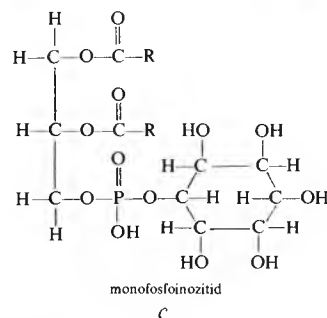
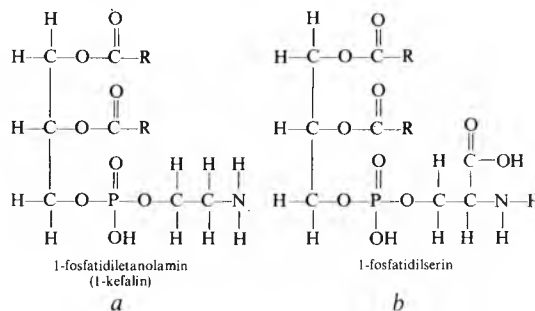
Lecitini su proizvodi druge faze navedenoga zamišljenog procesa formiranja fosfatida kad je bazični spoj dušika, koji u tome sudjeluje, kolin (jedan bazični kvarterni amino-alkohol npr. 7 a).



Međutim, zbog sklonosti kolina stvaranju endosoli i tim se spojevima danas pripisuje, barem djelomična, endostruktura, npr. 7 b.

Prije se smatralo da su kefalini vrlo slični lecitinima i da se od njih razlikuju osobito time što im molekule namjesto

kolinske imaju kolaminsku komponentu (npr. 8 a). Međutim, kasnije se pokazalo da ta komponenta može biti i serinska (npr. 8 b; v. *Aminokiseline*, TE 1, str. 271),



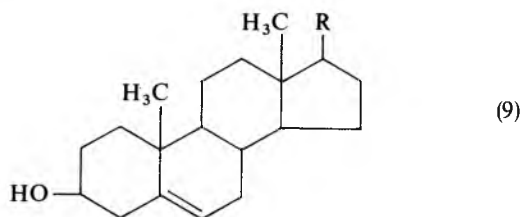
a u kefalinih je nađena još jedna vrsta fosfatida, tzv. lipozitol, koji namjesto kolaminske imaju inozitolne komponente u molekulama (npr. 8 c). Općenito je sastav kefalina mnogo složeniji i o njemu se znade mnogo manje.

Svojstvima se fosfatidi dovoljno razlikuju od triglicerida da se mogu razmjerno lako izdvojiti iz ulja (npr. pomoću tople vode s kojom stvaraju vodenu fazu i, dalje, odatle s pomoću selektivnih otapala). Međutim, različitost svojstava lecitina i kefalina kao posljedica razlika njihove strukture nije dovoljna da bi se oni mogli razdvojiti jednako lako. Djelomično se to može postići ekstrakcijom etanolom u kojem su lecitini topljivi, neki kefalini netopljivi, a neki samo slabo topljivi. Fino razdvajanje lecitina i kefalina složeno je i rijetko dolazi u obzir.

Voskovi koji se nalaze u mastima esteri su masnih alkohola i masnih kiselina. Sadržaj tih voskova, a i slobodnih masnih alkohola kao što su heksadekanol-1, oktadekanol-1, oktadecenol-1 (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 218) posebno je visok u uljima morskih životinja. Međutim, to nije naročito važno za industriju, jer su količine tih ulja razmjerno male, a izdvajanje sterola iz njih nije potrebno. Naprotiv, već vrlo mali sadržaj voskova nekih sjemenskih ulja, koja se proizvode u velikim količinama, može uzrokovati znatne poteškoće u industrijskoj preradbi tih proizvoda. Tako npr. sadržaj voskova suncokretova ulja (~0,01%), koji potječe iz ljuske, zahtijeva posebne operacije izdvajanja tokom rafinacije. Inače postoji opasnost od zamućivanja ulja na nižim temperaturama (već na temperaturama hladnjaka), što se u potrošnji smatra nedostatkom.

Steroli su ciklički alkoholi složene strukture koji se, zajedno s nekim njihovim derivatima, osobito esterima s masnim kiselinama i nekim glikolipoidima, nalaze u sirovim prirodnim mastima, gdje čine glavnu neosapunjivog. Sastav je smjese tih spojeva u pojedinim sirovim mastima različit. Neki se steroli nalaze isključivo u biljnim mastima (*fitosteroli*), neki u životinjskim (*zoosteroli*), neki u mastima kvasaca i gljivica (*mikosteroli*). Samo malobrojne masti sadržavaju iznad 1% sterola; uglavnom su to samo *trani* (ulja od jetara morskih životinja), gdje mogu doseći sadržaj do blizu 8%. Općenito se steroli mogu prikazati formulom (9), gdje je R neki alkil. Npr. u molekuli *kolesterola*, karakterističnog sterola masti kopnenih životinja, R je $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, a u β -*sitosterolu* i *stigmasterolu*, dvama najpoznatijim fitosterolima $-\text{CH}(\text{CH}_3)$

$(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, odnosno $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

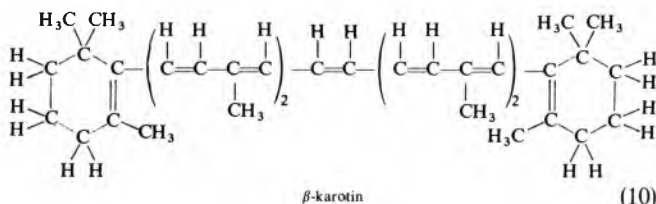


Rafinacijom se sirovih masti iz njih uklanja veliki dio njihovih sterola. Izdvajanje sterola iz sporednih proizvoda rafinacije masti u kojima se oni koncentriraju donekle je tehnički zanimljivo zbog toga što su neki steroli sirovine za sintezu seksualnih hormona i vitamina D.

Izoprenoidi su vrlo nezasićeni spojevi kojima su molekule, barem glavnim dijelom izgrađene od izoprenskih jedinica (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 201). Pri tom te jedinice mogu biti složene u vrlo različite alifatske i cikličke konfiguracije. Mnogi se izoprenoidi također nalaze u neosapunjivom dijelu masti, posebno sirovih. Najvažniji od tih spojeva jesu *terpeni*, odnosno *terpensi alkoholi* (v. *Eterična ulja*, TE 5, str. 361 i 362), *karotenoidi* (v. *Vitamins*) i *tokoferoli*. Iako su njihove koncentracije u mastima obično vrlo male, izoprenoidi su važan činilac različitih svojstava sirovih, a i rafiniranih masti.

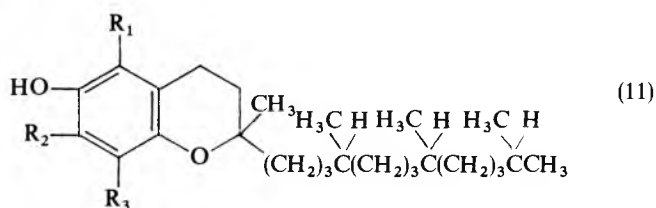
Već tragovi terpena i terpenskih alkohola u znatnoj mjeri utječu na vonj nekih sirovih ulja. Karakterističan vonj ulja koja sadrže te spojeve u većim količinama treba pripisati uglavnom baš tim sastojcima, npr. vonj sirova maslinova ulja, odnosno sirovih trana. Sirovo maslinovo ulje sadrži 0,1...0,7% trani, po više postotaka triterpena *skvalena*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$.

U mastima se nalazi sedamdesetak različitih karotenoida. Najpoznatiji među njima su izomerni tetraterpeni ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$): *karotini*, *likopen* i *ksantofil*. S gledišta prehrambene vrijednosti od tri izomerna karotina (α -, β - i γ -karotina) najvažniji je β -karotin,



jer je provitamin A. S gledišta organoleptičkih svojstava ulja karotenoidi su štetne primjese ulja, prije svega jer su jaki pigmenti. Već biljna ulja s vrlo malim koncentracijama karotenoidnih pigmenata imaju karakterističnu žuto-crvenkastu boju, koja pri rafinaciji u proizvodnji ulja za jelo zahtijeva i dekoliranje. Najbogatije je karotenoidima sirovo ulje od pulpe palmina ploda. Ono sadrži do 0,2% karotenoida (pretežno α -karotina i β -karotina). Zbog toga je jake narančastocrvene boje.

Tokoferoli su spojevi koji se općenito mogu prikazati formulom,



gdje su R_1 , R_2 i R_3 metilne skupine, odnosno atomi vodika (tabl. 3). Identificirana su četiri različita tokoferola (α -, β -, γ - i δ -tokoferol). Prva tri su najvažniji spojevi skupine vitamina E. S gledišta preradbe i upotrebe ulja najvažnije je antioksidativno djelovanje tokoferola. Tokoferoli su važan činilac postojanosti čak i rafiniranih ulja prema oksidaciji, jer i nakon rafinacije u uljima zaostaje 80...90% od količine prisutne prije toga.

Tablica 3
RAZLIKE SUPSTITUENATA TOKOFEROLA

Tokoferol	R_1	R_2	R_3
α -	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
β -	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$
γ -	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
δ -	$-\text{H}$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$

Ponekad se tokoferoli izdvajaju iz ulja, češće iz sporednih proizvoda rafinacije (obično iz izlučina od deodorizacije) i dodaju drugim mastima koje ih sadrže u manjoj mjeri (posebno svinjskoj masti) radi stabilizacije prema oksidaciji na zraku.

Ostali sastojci masti. Sirove masti uvijek sadrže male količine bjelančevina i proizvoda njihove razgradnje, a u biljnim se uljima često nalaze i male količine ugljikohidrata. Sve se te tvari uklanjaju iz masti već prvim operacijama rafinacije.

Osim karotenoida, sirova biljna ulja mogu sadržavati i druge pigmente, najčešće *klorofil*. Djelomično je sadržaj klorofila biljnih ulja zavisao od uvjeta proizvodnje sirovina iz kojih su ona dobivena. Zbog gubitaka povezanih s dekoliranjem tih ulja, ona se smatraju to lošijim što im je sadržaj klorofila veći.

Uz tokoferole biljna, posebno sirova, ulja sadrže i druge antioksidanse. Najpoznatiji među njima jesu *gospol*, *sezamolin* i *sezamin*. *Gospol* je toksični, složeni polifenol koji se nalazi u uljima pamuka i kapoka u količinama od 0,1...1,5%. *Sezamolin* i *sezamin* glavni su predstavnici niza karakterističnih sastojaka sezamova ulja (to ulje sadrži 0,3...0,5% sezamolina, 0,5...1% sezamina) koji omogućavaju detekciju čak i vrlo malih količina tog ulja u drugima, jer s nekim reagensima stvaraju spojeve vrlo karakteristične boje. (Sezamolin je glikozid jednog od fenola, tzv. sezamola.) Rafinacijom se gospol sasvim razgradi, pa se rafinirana ulja pamuka i kapoka smiju upotrijebiti za hranu. Ako uvjeti izvođenja operacija rafinacije nisu suviše oštri, spomenuti antioksidansi sezamova ulja ostaju manje-više sačuvani. (To je važno za kontrolu nekih masti u nekim zemljama.)

Osim terpenskih spojeva, u sirovim se mastima nalazi još mnogo drugih tvari koje su činioci njihova najčešće neugodnog vonja i okusa, čak i kad su njihove koncentracije vrlo male (u nekim slučajevima čak i kad su to samo tragovi od nekoliko u 10^{12} dijelova). Među njima najneugodniji su hlapljivi alkoholi, aldehidi i ketoni koji nastaju autooksidacijom acila u trigliceridima. Ti se spojevi uklanjaju rafinacijom, pa ih u rafiniranim uljima nema. Nehlapljivi proizvodi autooksidacije nemaju vonja, ali mogu biti promotori oksidacije.

Sirova ulja također sadrže i male, a neka od njih i znatne količine vitamina A i D. (Vitamin A u mastima nastaje iz karotenoida, a vitamin D iz sterola). Zbog toga su donedavno neka ulja, posebno trani, bili važni izvori vitamina. Proizvodnja sintetskih vitamina, posebno vitamina D, u posljednje je vrijeme mnogo smanjila ulogu tih ulja u opskrbljivanju organizma vitaminima.

SVOJSTVA MASTI

Zbog složenosti i promjenljivosti sastava *taljenje* se masti odvija unutar različitih područja temperature. Da bi se za upotrebu masti, dosta važne njihove temperature taljenja ipak mogle međusobno uspoređivati, namjesto tališta upotrebljavaju se različite druge karakteristične temperature, npr. temperature prvog podizanja u kapilari, početka tečenja, izbistravanja. Jedina karakteristika te vrste koja se daje egzaktno odrediti jest dijagram diferencijalne termičke analize pri skrućivanju (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 382). Za talište se onda uzima neka karakteristična točka krivulje skrućivanja, obično maksimalna temperatura tog procesa.

Na višim temperaturama *isparuju* samo pojedini sastojci masti ili proizvodi njihova termičkog raspada, pa se namjesto njihovih vrelišta određuju različite druge karakteristične temperature, npr. temperatura pojave dima, plamište, temperatura trajnog gorenja, kao neke određene mjere za postojanost pri

grijanju na zraku. Te su karakteristike mnogo zavisne od stupnja (ne)zasićenosti i sadržaja SMK masti (tabl. 4).

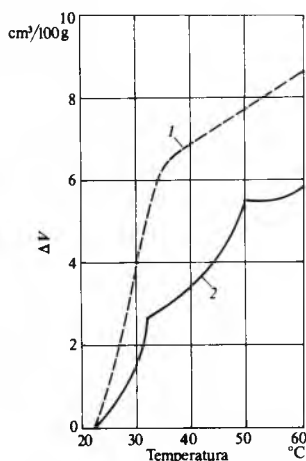
Tablica 4

ZAVISNOST TEMPERATURA DIMLJENJA, PALJENJA I GORENJA NEKIH MASTI OD SADRŽAJA SMK

Vrsta	Sadržaj SMK %	Temperatura °C		
		dimljenja	paljenja	gorenja
Arašidovo ulje	0,09	207	315	342
	0,11	198	333	363
	1,0	160	290	
Pamukovo ulje	0,04	223	322	342
	0,18	185	318	357
Sojino ulje	0	242	330	360
	0,04	213	317	342
Kokosovo ulje	0,01	200	300	
	0,2	194	288	329
	1,0	150	270	
Goveđi loj	0,4		316	344
	5,0		266	344

Gustoća je većine biljnih ulja 0,910...0,935 g/cm³, a većine životinjskih masti 0,915...0,960 g/cm³ na 15 °C. Gustoće izvan tih područja imaju uglavnom samo masti koje se sastavom mnogo razlikuju od većine. Tako je npr. gustoća ricinusova ulja 0,950...0,974 g/cm³, spermaceti ulja 0,875...0,890 g/cm³, na 15 °C. Zbog jake toplinske dilatacije gustoća je masti vrlo zavisna od temperature.

Općenito je toplinska dilatacija masti u čvrstom stanju jača nego u kap-levitom, i to tim više što sadrže više glicerida koji su čvrsti na običnim temperaturama. Karakteristični primjeri te dilatacije jesu toplinska dilatacija kakaova maslaca i svinjske masti (sl. 1). U tom je dijagramu dilatacijska krivulja kakaova maslaca iznad dilatacijske krivulje svinjske masti, jer on sadrži više čvrstih glicerida. Osim toga, zbog jednostavnijeg sastava, njegova se dilatacijska krivulja razmjerno oštro lomi na prijelazu iz čvrstog u kap-levito stanje. Zbog mnogo složenijeg sastava svinjske masti njena se dilatacijska krivulja lomi dvaput, a tok joj je kompliciraniji.



Sl. 1. Dilatacijske krivulje kakaova maslaca (1) i svinjske masti (2)

Također su i viskoziteti masti vrlo zavisni od temperature. Tako su npr. viskoziteti biljnih ulja na 20 °C najčešće 50...90 mPas, a već na 50 °C samo 20...30 mPas. Anomalni su i viskoziteti masti koje se sastavom mnogo razlikuju od većine. Tako je npr. viskozitet ricinusova ulja na 20 °C ~1000 mPas.

Skoro su sve masti lako topljive u ugljikovodicima, klor-ugljikovodicima, eteru, acetonu i sličnim organskim otapalima. Ricinusovo je ulje i u tom pogledu iznimka. Slabo se otapa u benzinu, ali za razliku od drugih masti, dobro u metanolu, etanolu. Međusobna je topljivost masti i vode mala, ali dosta raste s temperaturom.

Gliceridi, i zbog toga skoro čitava tvar masti, stupaju u sve reakcije esterske skupine (v. *Esteri*, TE 5, str. 352) i reakcije ugljikovodičnih lanaca acila masnih kiselina i njihovih funkcionalnih skupina.

Od reakcija esterske skupine za tehnologiju su masti najvažnije reakcije hidrolize, cijepanja glicerida alkalijama i inter-esterifikacija. Hidroliza je masti važna operacija u proizvodnji masnih kiselina i glicerola, a cijepanje alkalijama u proizvodnji sapuna. Od reakcija alkoholize najvažnija je gliceroliza (za proizvodnju monoglicerida i diglicerida), a od reakcija acidolize reakcije s dikarbonskim i polikarbonskim kiselinama (za proizvodnju ugušćenih ulja i umjetnih smola za naliče).

Interesterifikacija u užem smislu polagano se odvija u mastima na 200...300 °C, a katalitički se može izvesti već za manje od jedne minute na ~80 °C. Što više, brzine su reakcija katalitičke interesterifikacije i na razmjerno niskim temperaturama još dovoljno velike da omogućuju racionalnu provedbu tih procesa u industriji u danas važnim kombinacijama s istodobnom kristalizacijom proizvoda s višim talištima.

Interesterifikacija obuhvaća i intermolekularne i intramolekularne reakcije. Katalitičkim se interesterifikacijama može postići ne samo statistička raspodjela acila među gliceridima (tzv. *jednofaznom interesterifikacijom*) nego i suprotan rezultat: pretvorba složenih triglicerida u jednostavne (tzv. *usmjerenom interesterifikacijom*). Reakcije interesterifikacije u užem smislu važne su za tehnologiju masti zbog toga što, za razliku od drugih, npr. hidrogenacije omogućuju velike promjene njihovih fizikalnih svojstava bez kemijskih promjena acila triglicerida.

To se može prikazati jednostavnim (teoretskim) primjerima jednofazne interesterifikacije smjese od jednakih dijelova dvaju jednostavnih triglicerida, kao što su tristearin i triolein, i usmjerene interesterifikacije jednog složenog triglicerida s dvije vrste acila u molekuli, kao što je dioleostearin.

Jednofaznom se interesterifikacijom u prvom od tih dvaju slučajeva dvokomponentna smjesa jednostavnih triglicerida konvertira u šesterokomponentnu smjesu jednostavnih složenih triglicerida, koji su moguće kombinacije tih dviju vrsta acila u molekuli (tabl. 5). Među ostalim, ta promjena sastava uzrokuje smanjenje gustoće, viskoziteta, tališta i sklonosti masti raslojavanju na nižim temperaturama zbog kristalizacije zasićenih glicerida.

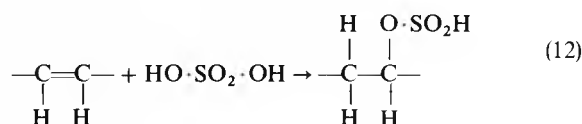
Tablica 5
MOGUĆI SASTAV PROIZVODA INTERESTERIFIKACIJE SMJESE JEDNAKIH DIJELOVA TRIOLEINA I TRISTEARINA

Vrsta triglicerida	Sadržaj %
Tristearin	12,5
2-oleodistearin	12,5
1-oleodistearin	25,0
1-stearodiolein	25,0
2-stearodiolein	12,5
Triolein	12,5

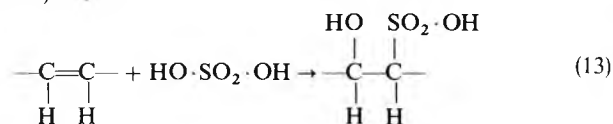
Potpunom se usmjerenom interesterifikacijom dioleostearin konvertira u tristearin i triolein, i to tako da su mase tih proizvoda približno točno u omjeru 1:2, kao što su i brojevi acila stearinske i oleinske kiseline u molekuli reaktanta. Temperatura tog procesa može biti toliko niska da pri tom kontinualno kristalizira tristearin, pa brzina reakcije ostaje manje-više stalna. Na taj se način masti općenito mogu razdvajati na frakcije s višim i nižim talištima.

Tehnički važne reakcije na acilima glicerida. Od reakcija na acilima glicerida za tehnologiju je masti najvažnija hidrogenacija (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 394), a dosta su važne i reakcije sa sumpornom kiselinom, reakcije polimerizacije, izomerizacije i dehidratacije.

Tehnički važne reakcije na acilima glicerida masti sa sumpornom kiselinom odvijaju se na njihovim nezasićenim vezama. To su *sulfatiranje* (nastajanje kiselih estera sumporne kiseline)



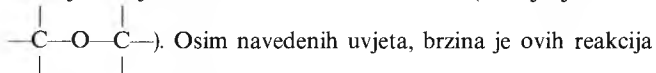
i, na višim temperaturama, *sulfoniranje* (nastajanje sulfonskih kiselina).



Reakcije polimerizacije ulja također su reakcije nezasićenih veza acila u gliceridima. (Zasićeni trigliceridi ne stupaju u te reakcije.) Među njima razlikuju se reakcije termičke i oksidacijske polimerizacije (reakcije bez kontakta, odnosno u bliskom kontaktu ulja sa zrakom).

Najjednostavnije reakcije *termičke polimerizacije* masti jesu reakcije izoliranih dvostrukih veza acila. Brzina je termičke polimerizacije to veća što je veći stupanj nezasićenosti ulja, što su dvostruke veze acila njihovih glicerida više konjugirane i, dakako, što je viša temperatura procesa. (Tako, npr., zbog velikog broja acila elaidinske kiseline u trigliceridima u tungovu ulju na 200...300 °C toliko brzo nastaju oligomeri da čitava njegova masa može naglo želirati). Neke od reakcija termičke dimerizacije izvode se i katalitički, u prisutnosti bor(III)-fluorida.

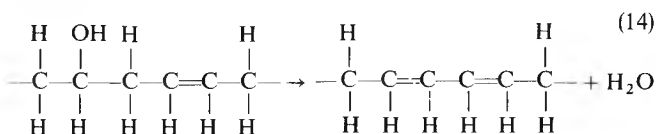
U *oksidacijskoj polimerizaciji* ulja prevladava spajanje acila reakcijama njihovih dvostrukih veza i kisika (nastajanjem veza



zavisna i od dodirne površine sa zrakom. Posebno je važna katalitička oksidacijska polimerizacija na običnim temperaturama u prisutnosti katalizatora zvanih sikativima, u tehnologiji tzv. sušivih ulja npr. lanenoga, drvnoga, sojinog. To je temeljni proces očvršćivanja filmova naliča s vezivima na bazi nezasićenih ulja.

Reakcije izomerizacije odvijaju se u uljima na 100...200 °C pod utjecajem niza katalizatora. Te su reakcije također omogućene dvostrukim vezama acila. Najvažnije među njima jesu pretvorbe prirodnih cis-formi tih acila u trans-forme. S katalizatorima kao što su nikal, selen, sumpor, jod, oksidi dušika i sumpor(IV)-oksid one se odvijaju do uspostave ravnoteža pri kojima je glavnina acila glicerida u trans-formi. Budući da trigliceridi s acilima u trans-formi imaju više talište, time se povećava i talište ulja. Cis-trans pretvorbe acila s više dvostrukih veza popraćene su konjugiranjem. U maloj se mjeri reakcije izomerizacije odvijaju u uljima tokom njihove rafinacije, kao rezultat slaboga katalitičkog djelovanja nekih pomoćnih sirovina (npr. alkalija, dekolorantne zemlje, silikagela, aktivnog ugljena).

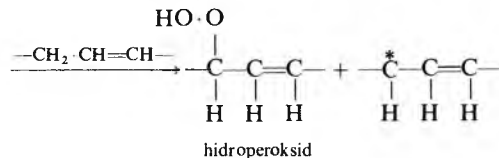
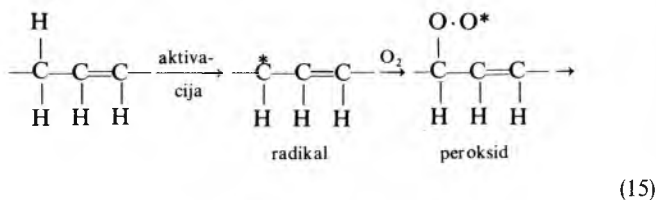
Dehidratacija ulja je proces, moguć ako njihovi gliceridi imaju acile oksimasnih kiselina. Ti se procesi lako izvode pod katalitičkim utjecajem kiselina kao što su sumporna i fosforna kiselina. Od tih je procesa najvažnija dehidratacija ricinusova ulja koja se može prikazati reakcijom na acilima ricinolne kiseline



Time se udvostručuje nezasićenost ulja, a novonastale su dvostruke veze konjugirane, pa je proizvod reaktivniji, što je tehnički osobito važno u procesima polimerizacije.

Spontane i ostale reakcije na acilima glicerida. Osim toga, važne reakcije nezasićenih acila u gliceridima jesu različiti procesi *oksidacije*. Tako se ulja i masti za jelo najviše kvare pod utjecajem *autooksidacije*. To su lančane reakcije s atmosferskim kisikom, koje se odvijaju uz nastajanje i raspad peroksida, a pripisuje im se radikalni mehanizam (15), jer se odvijaju pod katalitičkim utjecajem svjetla, temperature i spojeva koji stvaraju slobodne radikale (hidroperoksida, peroksida, iona teških prijelaznih metala). Mnoge tvari, tzv. *antioksidansi*, među njima

i tokoferoli, imaju inhibicijsko djelovanje na te reakcije, pa se upotrebljavaju za zaštitu ulja od kvarenja.



hidroperoksid

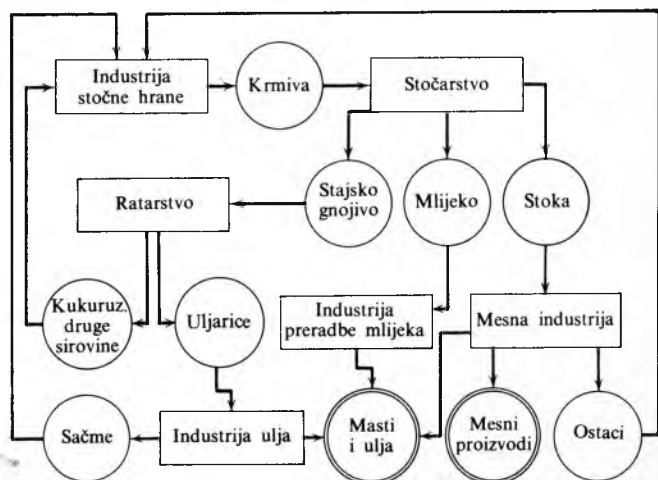
Mnogo su intenzivniji procesi autooksidacije u nekim materijalima prožetim jače nezasićenim uljima. Pri tome se oslobađaju velike količine topline. Tako autooksidacija ulja u sjemenju, uskladištenom u većim količinama bez prikladnog hlađenja, može uzrokovati požare u skladištima. Požare može uzrokovati i samozapaljenje materijala natopljenih nezasićenim uljima, npr. filtarskih kolača od rafinacije dekolorantnim zemljama, tekstilnih materijala kojima su čišćeni strojevi i aparati u proizvodnji i preradi ulja.

Djelovanjem oksidanata, kao što su kalij-permanganat, kromna kiselina, dušična kiselina i ozon, mogu se u blagim uvjetima oksidirati dvostruke veze acila u gliceridima masti u diolne i ketolne skupine. U oštrim uvjetima ti oksidanti cijepaju dvostruke veze acila uz nastajanje dviju karboksilnih skupina. Teže je oksidirati zasićene masti, a tok tih reakcija nije specifičan.

Za ispitivanje strukture i svojstva masti važne su i različite druge reakcije zasićenih veza acila u gliceridima, posebno adicija halogena i nekih njihovih spojeva, te reakcije s anhidridom maleinske kiseline (tzv. Diels-Alderove reakcije).

SIROVINE ZA PROIZVODNJU MASTI

Skoro sve sirovine za proizvodnju masti sadržavaju mnogo bjelanjčevina (v. *Bjelanjčevine*, TE 2, str. 50), tako da po izdavanju masti iz njih zaostaju materijali koji su zapravo koncentri bjelanjčevina. Ti se koncentri, posebno koncentri dobiveni preradbom uljarica (*uljne pogače*, koje se dobivaju isprešavanjem, odnosno *sačme* koje se dobivaju luženjem), danas ubrajaju među najvažnije izvore bjelanjčevina, osobito za proizvodnju bjelanjčevinske hrane za ljude. U toj se djelatnosti važnost bjelanjčevinskih koprodukata proizvodnje masti posebno očituje dubokim vezama suvremenog ratarstva, industrije ulja i stočne hrane, stočarstva, te industrije preradbe stočarskih proizvoda. One se mogu grubo prikazati kao proizvodnja



Sl. 2. Zatvorene veze poljoprivrede i prehrambene industrije u proizvodnji masti i ulja i bjelanjčevinske hrane

masti i mesnih proizvoda, pri kojoj te grane poljoprivrede i industrije međusobno izmjenjuju sve ostale temeljne proizvode u zatvorenim tokovima (sl. 2).

Svjetska potražnja izvora bjelanjčevina sve je veća od također velike i brzorastuće potražnje masti i ulja. U proizvodnji se sirovina industrije masti to odražava mnogo bržim širenjem proizvodnje sirovina bogatijih bjelanjčevinama nego masti (tabl. 6). Tako je rast uljne vrijednosti (količine ulja u sirovinama) uljarica mnogo sporiji nego rast proizvodnje tih sirovina, jer mnogo brže raste proizvodnja sojina zrna, koje je razmjerno siromašno uljem, u usporedbi s drugim biljnim sirovinama za proizvodnju ulja. U proizvodnji sirovina životinjskog porijekla ista se pojava najbolje zapaža u svinjogojstvu. (Potražnja je mesnih svinja uzrokovala stagnaciju proizvodnje svinjske masti u posljednjih dvadesetak godina.)

Ipak, proizvodnja se sirovina industrije masti, čak i računata na bazi uljne vrijednosti, od drugoga svjetskog rata do danas više nego udvostručila. Taj je porast zapravo mnogo veći, također uglavnom zbog ogromnog povećanja proizvodnje sojina zrna. (Proizvodnja se sojina zrna od drugoga svjetskog rata do danas više nego usedmerostručila.)

Biljne sirovine

Danas su biljne sirovine mnogo važnije za industriju masti nego sirovine životinjskog porijekla, uglavnom iz istih razloga. Iz njih se danas dobiva ~60% od ukupne svjetske proizvodnje masti i ulja. Te su sirovine vrlo brojne, ali najveći dio od njih od neznatnog je značenja za industriju. Tako je npr. uljna vrijednost svega petnaestak od tih sirovina blizu ili veća od 100 kt godišnje (v. tabl. 6). S gledišta ukupne proizvodnje svjetske industrije masti sve su ostale biljne sirovine mnogo manje važne.

Sojino zrno (od biljke *Glycine hispida Maxim.*) danas je ne samo najvažnija sirovina industrije ulja već je i zbog velikog sadržaja bjelanjčevina, potpunosti njihova sastava s nutricionog gledišta (v. *Aminokiseline*, TE I, str. 270) i goleme proizvodnje (vjerojatno znatno više od 50 Mt godišnje), jedan od najvažnijih proizvoda svjetske poljoprivrede. Skoro čitava svjetska proizvodnja soje (vjerojatno više od 95% od ukupne) koncentrirana je u SAD, Brazilu i Kini. Međutim, kinesko sojino zrno (vjerojatno ~25% od svjetske proizvodnje) malo se i rijetko izvozi, pa je za opskrbljivanje svjetske industrije ulja najvažnije američko sojino zrno, osobito iz SAD, gdje se proizvodi glavnina od preostalih sedamdesetak postotaka svjetskih količina te sirovine.

Proizvodnja sojina zrna u SAD i Brazilu raste stalno i brzo. U posljednje vrijeme raste i značenje uzgoja soje u Argentini, Indoneziji, Meksiku, Kanadi i SSSR. Jugoslavenska je proizvodnja soje malog značenja, čak i za domaću privredu (~20 kt godišnje).

Oblikom je sojino zrno slično grašku. Već prema sorti, dimenzije su mu 5...10 mm, boja različita (najčešće je žućkasta, smeđa, ali može biti i crna, šarena), sadržaj ulja 17...22%, a bjelanjčevina u suhoj tvari 40...48%. Sadržaj ulja i bjelanjčevina sojina zrna zavisao je od klimatskih uvjeta uzgoja i vegetacijskog perioda: što je sazrijevanje kasnije, a klima hladnija, sadržaj mu je ulja manji, a bjelanjčevina veći. Standardni sadržaj vode sojina zrna u komercijalnom prometu između organizacija za otkup od proizvođača i prerađivača jest 13%. Zrno vlažnije od toga treba sušiti barem prije prihvata većih zaliha u skladišta, što poskupljuje preradbju.

Suncokretovo sjeme (biljke *Helianthus annuus L.*) druga je po važnosti sirovina industrije biljnih ulja. Najviše se suncokretova zrna proizvodi u SSSR. Velike se količine suncokretova sjemena proizvodi u Argentini. U nizu proizvođača suncokretova sjemena po važnosti Jugoslavija je obično na šestom mjestu (iza Rumunije, Turske, Bugarske). Jugoslavenska je proizvodnja suncokretova sjemena ~300 kt godišnje uz dosta velike varijacije zbog veoma velikih promjena površina na kojima se uzgaja suncokret i prinosa iz godine u godinu.

Suncokretovo je sjeme spljošteno jajoliko. Boja je sjemena starijih sorti suncokreta siva, a novijih, uzgojenih u SSSR, koje se danas pretežno kultiviraju, skoro crna. Sjeme ima ljusku i jezgru s klicom. Velika je prednost novih sorti suncokreta što im je ljuska znatno manji, a jezgra, u kojoj su skoro sve ulje i skoro sve bjelanjčevine, mnogo veći dio sjemena. Suha tvar sjemenja novih sorti suncokreta sadrži 24...27% ljuske, 46...50% ulja i 16...20% bjelanjčevina. Uobičajeni je maksimalni sadržaj vode sjemena novih sorti suncokreta u komercijalnom prometu 8%. Sjeme vlažnije od toga vrlo se lako kvari.

Arašidovo zrno (biljke *Arachis hypogaea L.*), poznato i kao zemni oraščić, orašac, arahis i pod drugim nazivima, po uljnoj je vrijednosti najvažniji izvor biljnih ulja odmah iza suncokretova sjemena. Međutim, znatne se količine arašida troše za hranu bez izdvajanja ulja. Za hranu izravno ili posredstvom namirnica bez preradbe u ulje i sačmu obično se prodaje čitav plod (mahune), a zrno namijenjeno preradbi u ulje obično se izdvaja pri berbi. Najviše se arašida proizvodi u Indiji. Mnogo se arašida proizvodi i u Kini i Senegal. Znatna je proizvodnja arašida u SAD i Brazilu. Manje se količine arašida

Tablica 6

ULJNA VRIJEDNOST NAJVAŽNIJIH SIROVINA BILNOG PORIJEKLA ZA PROIZVODNJU ULJA I PROIZVODNJA ŽIVOTINJSKIH MASTI U SVIJETU, kt

Sirovina	Godišnji prosjek 1934/1938	Godina						
		1955	1960	1970/71	1971/72	1972/73	1973/74	1974/75 ¹
Sojino zrno	1263	2416	3780	7700	7615	8050	9670	9240
Suncokretovo sjeme	432	993	1170	3335	3390	3295	4250	3820
Arašidovo zrno	1755	2003	2760	3230	3385	2875	3965	3035
Pamukovo sjeme	1453	1854	2315	2450	2665	2790	2825	2905
Pulpa ploda uljane palme	644	995	1100	1745	1915	2065	2260	2410
Kopra	1633	1986	2060	2375	2580	2410	2015	2385
Sjeme uljane repice	1273	1707	1105	2220	2370	2195	2170	2350
Masline	950	1088	1285	1605	1650	1580	1550	1480
Sezamovo sjeme	563	558	485	755	720	735	720	775
Laneno sjeme	1040	930	1025	1255	1000	880	795	770
Koštice ploda uljane palme	355	416	450	490	440	425	430	480
Kukuruzne klice ²	95	155	185	325	340	375	390	400
Ricinusovo sjeme	178	218	230	340	330	335	465	400
Safforovo sjeme ³	—	—	—	170	205	205	220	280
Babasuovo sjeme (jezgre babasu-oraha)	27	47	50	105	110	115	125	125
Tungovo sjeme	121	96	115	120	110	120	95	115
Ostale biljne sirovine	220	234	450	65	60	90	75	75
Loj	1679	2872	3455	5270	5220	5030	5320	5455
Maslac (čista mast) ⁴	4160	3730	4435	4950	5170	5300	5225	5370
Svinjska mast	2913	3669	4370	4365	4220	4055	4180	4275
Riblja ulja	325	391	470	1170	1180	875	970	1090
Kitova ulja	507	470	490	190	155	145	140	135

¹Procjena, ²do 1960. obuhvaća i ulje iz 10...15 kt sjemenki čaja, ³do 1960. obuhvaćeno među drugim sirovinama, ⁴obuhvaća i tzv. ghee-mast

proizvode i u mnogim drugim zemljama, pa i u južnim krajevima Evrope, među ostalim i u Makedoniji.

Arašidovo je zrno jajolikog oblika s crvenkastom kožicom. Sadrži 5...12% vode, 45...50% ulja i 23...25% bjelancevina.

Pamukovo sjeme (biljke *Gossypium*, sp.) koprodukt je proizvodnje pamučnog vlakna. Zbog toga i niskih prinosa proizvodnja je pamukova sjemena sasvim zavisna od potražnje pamučnog vlakna i zbog toga, mnogo od konkurencije umjetnih vlakana.

Po odvajanju dugog vlakna (tzv. *egreniranjem*) od sirova se pamuka (sjeme s vlaknom) dobiva sjeme još uvijek obraslo kratkim vlaknom (tzv. *linterom*, *puhom*), koje se također mora ukloniti (tzv. *delinteriranjem*), da bi se dobilo golo sjeme za daljnju preradbu u ulje i sačmu. Suvremeni strojni postupci berbe redovno obuhvaćaju egreniranje, često i delinteriranje. Iz manje razvijenih krajeva proizvođačima se ulja otprema i dosta nedelinteriranog pamukovog sjemena.

Pamuk se najviše proizvodi u SAD. Indijska proizvodnja pamuka vjerovatno nije mnogo manja. Po veličini slijede proizvodnje pamuka u Kini, SSSR, Brazilu, Pakistanu i Egiptu. Osim toga, manje se količine pamuka proizvode još i u šezdesetak drugih zemalja, među ostalim i u Makedoniji.

Pamukovo sjeme kruškolikog je oblika i, kao i suncokretovo sjeme, ima tvrdu ljusku (40...45% od mase sjemena), a u jezgri su mu koncentrirani skoro sve ulje i sve bjelancevine (obično ~20%, odnosno ~16% od mase sjemena, ponekad i znatno više). U pamukovu sjemenu nalazi se i 0,4...2% gosipola.

Plodovi uljane palme (*Elaeis guineensis*) šljivoliki su i tamnocrvene boje koju uzrokuje veliki sadržaj karotina u njihovoj pulpi. U plodovima dobre kakvoće pulpa čini ~60% njihove mase. Ostalo je koštica, kojoj jezgra također sadrži mast, ali dosta različitog sastava i svojstava. Već prema vlažnosti, koja im mnogo varira, varira im i sadržaj ulja u pulpi unutar 35...60%. Osim toga, u svježim se plodovima nalaze vrlo aktivne hidrolaze (lipaze, v. *Enzimi*, TE 5, str. 339, 340), koje naročito u oštećenim plodovima vrlo brzo razaraju esterske veze glicerida i time vrlo brzo povećavaju sadržaj SMK ulja pulpe i masti koštice.

Iz tih razloga u središtima se proizvodnje ulja plodovi uljane palme steriliziraju odmah na početku preradbe. Ta su središta u područjima proizvodnje plodova. U njima se također izdvajaju i palmine koštice, koje se obično, kao i sirovo ulje, prodaju drugim prerađivačima.

Uljana se palma uzgaja u vlažnim tropskim krajevima, najviše u zemljama zapadne Afrike, naročito oko rijeke Konga, te u Indoneziji i Maleziji.

Kopra je 10...20 mm debeli endosperm kokosova oraha, ploda kokosove palme (*Cocos nucifera* ili *Cocos butyracea*), koja se uzgaja u mnogim zemljama na obalama Pacifika i Indijskog oceana, najviše na Filipinima, u Indoneziji i Oceaniji.

Svježa kopra sadrži 60...70% vode, pa se suši na plan-tažama, na suncu, a danas sve više vrućim zrakom u sušarama, jer se na taj način dobiva kvalitetniji proizvod (manje degradiran djelovanjem mikroorganizama). Osušena kopra sadrži 60...67% (kokosove) masti i, osim toga, bjelancevine koje su dosta vrijedne za izradbu krmiva. Dio se kopre troši i kao sirovina za izradbu hrane za ljude.

Sjeme uljane repice (najviše od biljaka *Brassica napus*, *Brassica campestris*) u posljednje vrijeme postaje sve važnija sirovina industrije ulja. Širenje uzgoja uljane repice posljedica je djelovanja nekoliko faktora. Najvažniji među njima jesu vrlo dobri rezultati uzgoja u umjerenom klimatskom pojasu većine privredno razvijenih zemalja (razmjerno mali troškovi uzgoja, visoki prinosi i, zbog toga, visoki prihodi uzgajalaca) i uspjesi u uzgoju novih sorti sa sjemenom koje je mnogo kvalitetnija sirovina industrije ulja nego što je sjeme starijih sorti. Glavnina je svjetske proizvodnje sjemena uljane repice koncentrirana u Kanadi, Indiji i Kini. Proizvodnja mu je u Jugoslaviji mala (3-4 kt godišnje).

Sjeme je uljane repice okruglo, sitno (1,4...2,8 mm), najčešće crvenosmeđe do crnosmeđe, ali (npr. kao često sjeme iz Indije

i Kine) može biti i žućkastosmeđe. Obično sadrži ~40% ulja i ~25% bjelancevina.

Plodovi masline (biljaka iz familije *Oleaceae*, najviše *Olea europea* L.) jajoliki su i, kad su zreli, smeđocrni. Opna im je tanka (1,5...3,5% od mase ploda). Glaviniu ploda (60,5...80% mase) čini pulpa. Ostatak (15,5...23% mase ploda) je koštica, koja se uglavnom sastoji od ljuske. Jezgra joj je mala (2,5...4% mase ploda). Plodovi obično sadrže 15...30% ulja, iznimno do 40%. Skoro je sve ulje (~99% njegove mase) koncentrirano u pulpi.

Plodovi se masline proizvode ne samo za dobivanje ulja nego i za hranu bez izdvajanja ulja (najviše konzervirani). Za hranu se upotrebljavaju i nezrele (zelene) i zrele (crne) masline. Skoro je sva proizvodnja masline koncentrirana u mediteranskim zemljama, osobito u Španiji, Italiji i Grčkoj. Manje količine maslina proizvode se i u Portugalu, a vrlo male još u Kaliforniji, Argentini i Čileu.

Proizvodnja je maslina izvanredno zavisna od klimatskih i vremenskih prilika i od razine agrotehnike uzgoja. Vrijednost maslina kao sirovine za proizvodnju ulja zavisi od mnogih faktora, najviše od stupnja oštećenja, zrelosti i načina berbe plodova (najlošiji su plodovi koji su sami otpali i kasnije sakupljeni; bolji su plodovi dobiveni trešenjem sa grana, a najbolji branjem rukom), te od vremena od berbe do preradbe i tretmana za to vrijeme. Kao i u plodovima uljane palme, ulje se u zrelim maslinama brzo kvari lipolitičkim procesima uzrokovanim prisutnim hidrolazama, zbog kojih mu brzo raste sadržaj SMK.

Sezamovo sjeme (najviše od biljke *Sesamum indicum* L., ali i od vrsta *Sesamum radiatum* Sch. i *Sesamum alatum* Th.) sitno je (maksimalne su mu dimenzije 4 × 2 × 1 mm) i jajolikog oblika, slično lanenom sjemenu. Sadržaj mu je vode skoro uvijek manji od 6%, ulja, obično 45...55%, bjelancevina ~20%. Boja mu može biti različita: bijela, žućkasta, smeđa, pa i crna.

Najviše se sezamova sjemena proizvodi u Indiji, pa u Kini, a velike količine i u Meksiku i Sudanu. Udjelom u svjetskoj proizvodnji sezamova sjemena slijede Burma, Venezuela, Kolumbija, Turska, Pakistan. Osim toga sezamovo se sjeme proizvodi i u mnogim drugim zemljama, pa i u evropskima, među njima i u Makedoniji (nekoliko kt godišnje).

Laneno sjeme za proizvodnju ulja najviše se dobiva od varijeteta biljke *Linum usitatissimum* specijalno odgojenih za tu svrhu. (*Linum usitatissimum* ima mnoštvo varijeteta, npr. još i varijetete specijalno uzgojene za proizvodnju vlakna, prijelazne i poglejive varijetete.) Sitno je (duljine 3...6 mm, širine 2...3 mm), jajoliko, glatko i sjajno, a boja mu može biti svijetložuta, svijetlosmeđa, crvenkastosmeđa ili tamnosmeđa.

Sadržaj mu je vode 6...8%, ulja 32...43%, bjelancevina 22...26%. Najviše se laneno sjeme proizvodi u SAD, SSSR, Argentini, Kanadi i Indiji. Osim toga, manje se količine lanenog sjemena proizvode u mnogim zemljama umjerenoga klimatskog pojasa.

Koštice uljane palme obično se najvećim dijelom sastoje od debele ljuske. (Postoje i sorte palme s tankom i, zbog toga, mnogo manjom masom ljuske koštice.) Obično jezgra, u kojoj je koncentrirana skoro sva mast koštice, ne čini više od ~25% mase koštice.

Po izdvajanju ljuske jezgre koštice sadrže 20...25% vode, pa se prije transporta, skladištenja ili dalje preradbe moraju dovoljno osušiti. Obično se prodaju sa sadržajem vode 4...7%. U tom stanju sadrže 44...52% masti i 40...50% bjelancevina.

Kukuruzne klice čine 4...6% mase kukuruznog zrna. Od ulja zrna (3,5...5% od mase zrna) ~80% je koncentrirano u klici. (Ostalo je u endospermu.) Budući da je to ulje vrlo kvalitetno i da je svjetska proizvodnja kukuruza golema (obično je veća od 300 Mt godišnje), a time i količina tog ulja u kukuruznim klicama vrlo velika (godišnje mnogo veća od godišnje proizvodnje soja ulja), te su klice vrlo zanimljive kao možda najvažniji potencijalni izvor ulja uopće.

Danas se još uvijek prerađuje samo dosta ograničena količina kukuruznih klica, jer se velike količine kukuruza troše bez ikakve preradbe, a i u preradbi je izdvajanje kukuruznih klica

(isklicavanje) dobre kakvoće komplicirano i skupo, pa se isplati samo pri vrlo velikim kapacitetima preradbe. Postoje tzv. mokri i suhi postupak isklicavanja.

Proizvodnja kukuruznih klica kao sirovine za dobivanje ulja dobre kakvoće *mokrim postupkom* izvodljiva je jedino u sprezi s nekim mokrim postupkom preradbe endosperma. Danas je to još uvijek samo proizvodnja kukuruznog škroba. Pri tom se najprije zrno bubri u otopini sumpor(IV)-oksida u vodi, pa grubo drobi i zatim se škrob suspendira u vodi. Klice se odvajaju od suspenzije škroba gravitacijskom separacijom. (Lakše su od vode.) Odvojene se klice zatim isperu vodom i dobro osuše. To je nužno zbog vrlo visoke enzimske aktivnosti njihovih lipaza, koje i pri razmjerno vrlo niskoj vlažnosti mogu uzrokovati vrlo brzi rast sadržaja SMK ulja i time mu mnogo smanjiti kakvoću.

Suhim postupkom dobivanja kukuruznih klica naziva se isklicavanje kukuruznog mliva (najčešće u proizvodnji kukuruznog brašna) prosijavanjem i aspiracijom. Umjereno vlaženje i temperiranje zrnja prije mljevenja olakšavaju suho isklicavanje. I klice dobivene suhim postupkom moraju se dobro osušiti, ako se odmah dalje ne prerađuju.

Klice dobre kakvoće sadrže ~36% ulja. Njihov je sadržaj bjelanjčevina također dosta visok.

Ricinusovo sjeme, biljke *Ricinus communis* iz familije *Euphorbiaceae* koja se uzgaja u tropskim i suptropskim krajevima, nalazi se u kuglastom plodu obraslo mekim bodljama. U tom su plodu tri sjemenke, smještene u tri komorice. Sjeme je jajoliko, duljine 15...20 mm, širine 5...12 mm. Ima sjajnu, crvenosmeđu ljusku (20...30% od mase sjemenke), lako odvojivu od jezgre. Sadržaj mu je ulja (računat na masu cijelog sjemena) 45...50%, bjelanjčevina ~19%, vode 5...6%. Jedna je od bjelanjčevina ricinusa toksični ricin, pa je ostatak od jezgre po izdvajanju ulja neupotrebljiv za krmiva. Osim toga, ricinusovo sjeme također sadrži vrlo aktivne lipaze, koje uzrokuju dosta brz rast sadržaja SMK u njegovu ulju.

Najviše se ricinusovo sjeme proizvodi u Brazilu i Indiji, pa u SSSR. Znatne se količine ricinusova sjemena proizvode i u drugim zemljama južne Azije, te zapadne i južne Afrike i Sjeverne Amerike, a i u nekim evropskim zemljama. Male se količine ricinusa proizvode i u Jugoslaviji (nekoliko kt godišnje).

Sjeme saflora, biljke *Carthamus tinctorius*, koja se najviše uzgaja u zapadnim krajevima SAD, zemljama sjeverne Afrike i Indije, slično je suncokretovu sjemenu, samo je sitnije. U posljednje vrijeme dosta mu brzo raste značenje, jer ima nekoliko prednosti: može se proizvoditi i u suhoj i u vlažnoj klimi, može se dobiti strojnom žetvom i već su uzgojene sorte s uljem sastava sličnog sastavu maslinovu i zbog toga vrlo kvalitetnoga. Sadržaj mu je ulja 25...37%, već prema tome da li je dobiveno uzgojem u suhoj ili vlažnoj klimi.

Babasuove sjemenke zapravo su jezgre oraha babassu-palme, biljka *Orbygnia speciosa* i *Attalea funifera*, najrasprostranjeniji u mnoštvu samoniklih palmi u šumama Brazila koje rađaju plodovima bogatim mastima (računa se da danas postoji više milijarda tih stabala) i zbog toga jedinih u tom mnoštvu koje nemaju samo lokalno značenje kao izvor masti.

Ipak, privredno je značenje izvoza babasuovih sjemenki još dosta malo zbog poteškoća u skupljanju plodova koji se nalaze u grozdovima od 200...600 komada, njihovu transportu do mjesta preradbe i izdvajanju debele, tvrde ljuske. (Od 1 t plodova dobiva se samo ~125 kg jezgara.) Prije otpreme babasuovo se sjeme osuši na suncu do sadržaja vode ~4%. U tom stanju ono sadrži 63...70% masti.

Tungove sjemenke zapravo su koštice plodova niza biljaka iz familije *Euphorbiaceae*, najviše *Aleuritis fordii*, koja se uzgaja u južnim krajevima Kine (zbog toga je i ulje koje se dobiva iz njenih sjemenaka poznato i kao kinesko ulje), pa *Aleuritis cordata* (vernica, verrucosa), koja je izvor tzv. japanskog ulja, *Aleuritis montana*, *Aleuritis trisperma*, *Aleuritis moluccana* i *Aleuritis triloba*, koje se uzgajaju u različitim zemljama.

Tungov je plod od vlaknaste pulpe. U njemu je 3...5 sjemenaka. One imaju debelu ljusku (~49% od mase sjemenke). Ostatak je jezgra koja sadrži ~50% ulja.

Uz Kinu koja je glavni proizvođač tungova sjemenja, veliki su proizvođači još i Argentina i Paragvaj. Znatne se količine tungova sjemenja proizvode i u južnim krajevima SAD, manje u nekim zemljama zapadne Afrike i Madagaskaru, Brazilu, a nešto malo i uz obale Crnog mora (u SSSR).

Ostale biljne sirovine. Od ostalih biljnih sirovina za dobivanje ulja najvažnija je riža. Skoro je sve rižino ulje koncentrirano u njenim klicama. Međutim, izdvajanje klica pri preradbi riže radi upotrebe kao sirovine za odvojenu preradbu na drugom mjestu rijetko dolazi u obzir, jer se klice vrlo teško dadu održati nepokvarene zbog velike enzimske aktivnosti njihovih lipaza i lipoksidaza. Najviše se rižina ulja dobiva u Indiji i Japanu, tzv. ekstrakcijskim mljevenjem. To je specijalni proces pljevljenja i ljuštenja riže iz mekinja koje po ljuštenju sadrže svu klicu (v. *Mlinarstvo*). Rižinim klicama slične sirovine, koje se prerađuju u zapadnim zemljama, jesu pšenične klice. Međutim, količine tih klica koje dopijevaju na preradbu vrlo su male. Ulje koje se dobiva iz njih poznato je kao reform-ulje.

Mnogo je šireg značenja preradba sirovina od kojih se dobivaju neke biljne masti. Najvažnije je među tima zrnje kakaovca, biljke *Theobroma cacao L.*, koja se najviše uzgaja u zemljama zapadne Afrike (75% od svjetske proizvodnje). Ostatak se proizvodi u Šri Lanki, Indoneziji, Venezueli i Brazilu. Jezgre zrnja kakaovca sadrže 54...58% masti, koja je poznata kao kakaov maslac, važna sirovina za proizvodnju (prave) čokolade.

U zemljama zapadne Afrike uzgaja se i biljka *Butyrospermum parkii* koja rađa plodovima sličnim kakaovcu, s mašču sastavom i svojstvima sličnim kakaovu maslacu, poznatom kao shea-maslac (karite-mast). Ti su plodovi manjeg značenja jer je rentabilitet njihove proizvodnje slab. Po srodnosti sastava i svojstava njihove masti, te privrednog značenja tim su plodovima slični i plodovi niza biljaka i vrste Shoreae (*Sh. robusta*, *Sh. stenoptera*, *Sh. pinanga*, itd.) sa Jave, Bornea i Filipina, vrste Madhuca (*M. longifolia*, *M. latifolia*, *M. mottleyana*, *M. butyracea*) i *Illipé malabaricum*, također s Bornea, iz Indije, Šri Lanke, Malake i iz drugih krajeva. Masti biljaka Shoreae poznate su kao borneo-loj (tenkavang-mast, zeleni maslac i pod drugim imenima), masti biljaka Madhuca i *Illipé* kao ilipe-maslac (mast), movra-maslac, katlau-mast, fulva-loj, itd.

U nekim krajevima u kojima se uzgaja čaj, naročito vrste *Thea sasanqua n.* i *Thea japonica n.* neku važnost za industriju ulja ima i sjemenje tih biljaka. Iz njega se dobiva ulje sastavom i svojstvima slično maslinovu. Za dobivanje ulja slične kakvoće u Kaliforniji se upotrebljavaju i plodovi avokada (biljke *Persea gratissima gaertneri*).

U posljednje vrijeme raste značenje sjemenja biljke *Perilla ocymoides*, koja se uzgaja u istočnoj Aziji, kao sirovine za dobivanje ulja sličnog lanenomu. Naprotiv, značenje konopljinog sjemenja (biljke *Cannabis sativa L.*), koje se pred drugi svjetski rat proizvodilo u količini ~400 kt godišnje, kao sirovine za dobivanje sušivog ulja, opada jer je to ulje manje sušivo od lanenog, a opada i značenje konopljinog vlakna.

U područjima jake proizvodnje vina, posebno u Italiji i Francuskoj, pri isprešavanju se grožđa iz koma izdvajaju razmjerno velike količine koštica, koje se upotrebljavaju kao sirovine za dobivanje ulja sastavom i svojstvima sličnog suncokretovu.

U zemljama s razvijenim uzgojem maka, biljke *Papaver somniferum*, neku važnost kao sirovina za proizvodnju ulja ima i njegovo sjemenje. Ipak, značenje se te sirovine smanjuje jer se sve više ograničuje uzgajanje maka.

U oskudici drugim sivorinama za proizvodnju ulja ponekad se za to upotrebljava i bukov žir. Glavne teškoće koje se suprotstavljaju široj upotrebi te sirovine jesu velike oscilacije uroda i problemi oko skupljanja i transporta.

Vrlo malo značenje kao sirovina za dobivanje ulja imaju i izlomljene jezgre lješnjaka i oraha. Od njih se dobiva ulje u velikim središtima preradbe tih plodova u SAD.

Sirovine životinjskog porijekla

Sirovine životinjskog porijekla koje služe za dobivanje masti uglavnom su masna tkiva i mlijeko domaćih životinja, najviše

goveđe i svinjsko salo (za dobivanje loja, odnosno masti), te kravlje mlijeko. Masno tkivo i mlijeko drugih domaćih životinja mnogo se manje upotrebljava za industrijsko dobivanje masti.

Životinje za proizvodnju masti uzgajaju se tzv. masnim tovom. Pri tom je najvažnije krmivo, a utjecaj imaju i gibanje životinja, njihova vrsta, starost, spol i nasljedna svojstva. Masnim se tovom može postići sadržaj masti u tijelu životinja do 60%. (Nasuprot tome, tzv. mesnim tovom mogu se uzgajati životinje praktički bez masti u tijelu.)

Masno tkivo domaćih životinja, koje je namijenjeno proizvodnji masti, odvaja se od ostalih dijelova tijela odmah po klanju, pa se pere i skladišti u hladnjačama. Često se i sortira, da bi se dobile sirovine za proizvodnju finijih masti.

Nekada su masno tkivo i jetra kitova također bili vrlo važne sirovine za dobivanje masti. Međutim, bezobzirno je izlovljavanje tih životinja smanjilo njihov broj u morima toliko da im prijeti skoro istrebljenje. Zbog toga je danas značenje tih sirovina za industriju masti razmjerno vrlo malo, a i dalje se vrlo brzo smanjuje. Mast se iz tih sirovina danas dobiva na mjestu lova u velikim matičnim brodovima lovne flote, koji su za tu svrhu opremljeni svim potrebnim postrojenjima.

U posljednjih je petnaestak godina dosta poraslo značenje jetre drugih morskih životinja za proizvodnju tzv. ribljih ulja. Najviše su to riblja jetra iz familije bakalara (*Gadus*): *G. morrhua*, *G. aeglefinus*, *G. vireus*.

TEHNIKA PROIZVODNJE SIROVIH MASTI

Općenito su procesi proizvodnje životinjskih masti razmjerno vrlo jednostavni. Mnogo su složeniji procesi proizvodnje biljnih ulja.

Procesi proizvodnje biljnih ulja počinju zapravo već manipulacijom sirovinama prije nego se one podvrgnu pripremi neposredno prije izdvajanja ulja, jer, uz uvjete vegetacije kojom su nastale, na njihovu kakvoću utječu priroda žetvenih postupaka, način transporta i tretman u skladištima.

Suvremeni uvjeti proizvodnje biljnih ulja zahtijevaju sve širu primjenu strojne žetve i transport sirovina u rasutom stanju, i to što brži do postrojenja u kojem će se odmah preraditi ili do skladišta u kojem će se, također u rasutom stanju, dovoljno dobro zaštititi od kvarenja sve do preradbe.

Tako se npr. plodovi masline i palme moraju preraditi odmah po dopremi, jer je njihovo ulje veoma izloženo enzimatskoj hidrolizi zbog toga što je fino dispergirano u pulpi, a ona sadrži mnogo vode, pa skladištenje tih sirovina ne dolazi u obzir. Naprotiv, moguće je skladištenje velikih i dugotrajnih zaliha većine drugih biljnih sirovina za proizvodnju ulja, posebno sjemenkih, među kojima i najvažnijih (zrna soja i arašida, sjemena suncokreta i pamuka). Naročito je to važno za prerađivače koji moraju uskladištiti cjelogodišnju zalihu od jednom.

Prvo što treba osigurati u skladištima većih zaliha sjemenkih sirovina jest ograničenje tzv. *disanja sjemenja* na dopustivu mjeru. To je egzotermni biološki proces razgradnje, naročito škroba, uz apsorpciju kisika i ispuštanje ugljik(IV)-oksida, koji je to brži što je viši sadržaj vode sjemenja i što je ono više oštećeno mehanički ili djelovanjem štetnika. Povećanje temperature sirovine uzrokovano razvijanjem topline tog procesa ubrzava enzimatsku hidrolizu ulja, te razvijanje plijesni, gljivica i drugih mikroorganizama, zbog čega mogu nastati mikotoksini i pojaviti se štetne promjene ulja (npr. mogu nastati tvari s neugodnim vonjem ili bojom, koji se teško mogu ukloniti iz ulja), a u krajnjim slučajevima sirovina može biti sasvim uništena, npr. koagulacijom, pa čak može i nastati požar u skladištu zbog samozapaljenja sjemenja. Da bi rizik od tih opasnosti pri skladištenju zaliha bio dovoljno malen, sirovine prije svega moraju biti dovoljno suhe, ili, ako to nisu, moraju se dovoljno osušiti.

Maksimalni sadržaj vode sirovina za proizvodnju ulja, pri kojemu je disanje još dovoljno slabo da ne uzrokuje nedopustive štetne promjene, tzv. *kritični sadržaj vode*, jest onaj koji se uspostavlja higroskopskom ravnotežom sa zrakom relativne vlažnosti od 75%. Taj je sadržaj zavisao od sadržaja

bjelančevina i ugljikohidrata sirovine, a nalazi se u granicama od 6-13% (npr. za kopru i sjeme uljane repice 6,9%, za sojino zrno 13%).

Osim toga, štetni živi organizmi koji se nalaze u sirovini moraju biti uništeni prije nego se sirovina prepusti ležanju u skladištima, a u unutrašnjem transportu sirovina treba dati prednost prijenosnoj tehnici kojom se one najmanje oštećuju.

Za sušenje se sjemenkih sirovina za dobivanje ulja pretežno upotrebljavaju uspravljeni celularni i položene rotacijske sušare (v. *Sušenje*) u kojima se uspostavlja direktan kontakt sjemenja sa strujom zagrijevnog medija. U uspravljenim sušarama to je obično zrak ugrijan cijevnim parnim grijalom (obično na ~100 °C), a proces protustrujan. (Zrak se tlači u sušaru odозdo, pa kroz sušaru prema одошku na vrhu. Sirovina se dovodi u sušaru одозо, pa preko celularnih pregrada pada prema dnu u malim mlazovima, zavojitom putanjom.) U rotacijskim sušarama za zagrijevi medij služe dimni plinovi znatno više temperature (obično ~250 °C). Da se izbjegnu štetne posljedice kontakta sjemenja s malim sadržajem vode s plinovima tako visoke temperature, proces je istosmjern i zbog toga manje ekonomičan s obzirom na iskorišćenje topline. Taj se nedostatak može donekle kompenzirati time što se za loženje mogu upotrijebiti jeftina goriva i što su rotacijske sušare jednostavne konstrukcije i zbog toga također jeftine. Međutim, kakvoća je sirovina sušenih dimnim plinovima lošija.

Sušenjem se na dovoljno visokim temperaturama unište štetnici. Kad je potrebno uništiti štetnike, a sirovine se ne smiju zagrijavati na temperature dovoljne za to, sirovine se tretiraju pesticidima. Pri tom treba uzeti u obzir da pesticidi, koji su spojevi klor, glavnim dijelom prelaze u ulje.

Za unutrašnji, kako vertikalni tako i horizontalni, transport u prihvatu i skladištenju sjemenkih sirovina najprikladniji su pneumatski sustavi, posebno tlačni, jer razmjerno malo oštećuju sirovine i mogu djelovati na razmjerno velike udaljenosti (i više od 70 m), a njihove cijevne linije razmjerno su malog promjera. Aspiracijski pneumatski transportni sustavi upotrebljivi su za prijenos sjemenkih sirovina na manje udaljenosti. Od mehaničkih uređaja za horizontalni, vertikalni i kosi transport sjemenkih sirovina svakog nagiba, najprikladniji su lančani transporteri, jer razmjerno malo oštećuju zrnje, a zauzimaju malo prostora. (Nedostaci su im razmjerno velik utrošak snage, trošenje dijelova i skupoća.) Beskrajne vrpce, doduše, još manje oštećuju zrnje, ali su pregledne i upotrebljive su samo za horizontalni i kosi transport pod malim nagibom. Osim tih prijenosnih strojeva, za horizontalni se mehanički transport biljnih sirovina za dobivanje ulja upotrebljavaju i pužni transporteri (za sjemenske sirovine, koje se pri tom dosta oštećuju) i transporteri s posudama (npr. za kopru). Transporteri s posudama mnogo se upotrebljavaju i za vertikalni transport sirovina za dobivanje ulja (tzv. elevatori).

Industrijski procesi proizvodnje sirovih biljnih ulja obuhvaćaju mnoštvo operacija. One se mogu svrstati u tri skupine: operacije pripreme sirovina za izdvajanje ulja, operacije izdvajanja ulja isprešavanjem (v. *Isprešavanje*, TE 6, str. 573; u praksi se isprešavanje ponekad naziva mehaničkom ekstrakcijom) i operacije izdvajanja ulja ekstrakcijom (v. *Luženje*; u industrijskoj se praksi ekstrakcija ponekad naziva ekstrakcijom otapalima).

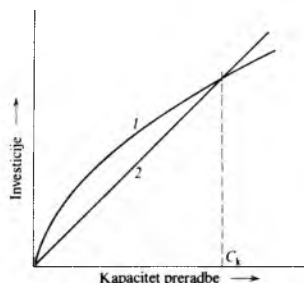
Suvremeni procesi proizvodnje sirovih biljnih ulja obuhvaćaju operacije iz svih tih triju skupina, obično u preradbi bogatih sirovina (s više od 25% ulja). Tada se isprešavanjem samo djelomično izdvaja ulje, najčešće samo toliko da mu je rezidualni sadržaj u pogači 15-25%. Takvo se isprešavanje u praksi naziva pretprešanjem, a izvodi se srednjotlačnim prešama. Skoro sav taj ostatak ekstrahira se zatim prikladnim otapalom (u suvremenim postrojenjima isključivo industrijskim heksanom). U modernim se postupcima ekstrakcije sa visokim iscrpcima sa sačmom ne gubi više od 1% ulja (od njene mase).

Za proizvodnju sirovih biljnih ulja iz siromašnijih sirovina (obično manje od 20% ulja) dovoljni su procesi koji uz pripremu sirovina obuhvaćaju još samo jednu od navedenih skupina operacija. U posljednje je vrijeme to skoro redovito izdvajanje ulja ekstrakcijom, jer je u tim slučajevima danas primjena

isprešavanja, koje tada mora biti visokotlačno (sa pretprešanjem ili bez njega) najčešće neracionalna.

Glavni su razlozi neracionalnosti postrojenja za visokotlačno isprešavanje neznatne mogućnosti daljeg povećavanja kapaciteta preša za to (ekspelera) i daljeg snižavanja sadržaja rezidualnog ulja time dobivenih pogača ispod granice postignute novijim konstrukcijama (~4%), dosta veliko trošenje dijelova ekspelera i veliki utrošak snage za njihov pogon.

Zbog ograničenih mogućnosti povećavanja kapaciteta preša općenito se kapacitet postrojenja za isprešavanje (za razliku od kapaciteta postrojenja za ekstrakciju) može po želji povećavati samo upotrebom sve više preša, pa su iznad određenog kapaciteta (C_k) ta postrojenja skuplja (sl. 3), a za njihovu ugradnju potreban je veći prostor. Zbog velikog su utroška snage i trošenja dijelova troškovi proizvodnje postrojenja za visokotlačno isprešavanje veći od troškova proizvodnje postrojenja za ekstrakciju jednakog kapaciteta, a zbog dosta velikih gubitaka ulja s pogoršanjem vrijednosti je njihovih proizvoda manja. (Preradbom se siromašnih sirovina visokotlačnim isprešavanjem dobiva manje razmjerno skupog ulja, a više razmjerno jeftinog ostatka nego preradbom ekstrakcijom.)



Sl. 3. Ekstrapolirane krivulje zavisnosti investicijskih troškova u ekstrakcijska (1) i ekspelerska (2) postrojenja iz jedne od analiza ekonomičnosti preradbe siromašne sirovine za dobivanje ulja

Do pedesetih godina ti faktori nisu previše utjecali na ekonomiku industrije ulja, jer je njena proizvodnja iz siromašnih sirovina razmjerno malim kapacitetima bila dovoljno rentabilna. Otad je težnja ekonomizacije proizvodnje ulja iz tih sirovina, naročito sojina zrna, brzo jačala, a to je zahtijevalo postrojenja sve većeg kapaciteta i zbog toga sve više njihovu orijentaciju na ekstrakcijske postupke. Tako je npr. danas kapacitet preradbe sojina zrna u ulje i sačmu s rentabilitetom minimalno potrebnim da bi se isplatila nova investicija vjerojatno ~1 k/d, a to nije provedivo visokotlačnim postupcima u uvjetima na tržištu tih proizvoda. (Računajući prema cijenama iz 1978, samo zbog razlika sadržaja ulja pogače i sačme tvornica bi s postrojenjem za visokotlačno isprešavanje tog kapaciteta mogla imati višak vrijednosti do 20% manji od ostvarljivog preradbom iste mase sirovine ekstrakcijskim postrojenjem.)

Zbog prednosti ekstrakcije odavna se pokušava sasvim isključiti isprešavanje iz industrije ulja. Nešto je uspjeha u tom nastojanju ostvareno postupcima Filtrex i Direx. Prvim od tih dvaju postupaka moguće je izdvojiti ulje iz bogate sirovine jednostepenom ekstrakcijom tako da mu je rezidualni sadržaj ulja u sačmi ~1%. Slični se rezultati postižu i postupkom Direx, ali dvostrukom ekstrakcijom.

Priprema biljnih sirovina za izdvajanje ulja

Glavnu skupinu operacija pripreme čine one koje se upotrebljavaju u procesima preradbe sjemenjskih sirovina. Ostali su procesi pripreme biljnih sirovina, priprema klica, pulpozni sirovina (kobre, maslina, plodova palme) i nekih koštica (npr. od grožđa), jednostavniji.

Priprema sjemenjskih sirovina obuhvaća više ili manje operacija, već prema njihovom sadržaju primjesa, dijelovima sjemena koje treba odvojiti prije izdvajanja ulja, potrebnom načinu sitnjenja masnog tkiva i kondicioniranja time dobivenog mliva. Najsoženija je među tim procesima priprema za izdvajanje ulja iz pamukova sjemena (sl. 4). Ona nominalno obuhvaća sve operacije pripreme. Od pripreme ostalih sjemenjskih sirovina najviše se razlikuje time što obuhvaća delinteriranje.

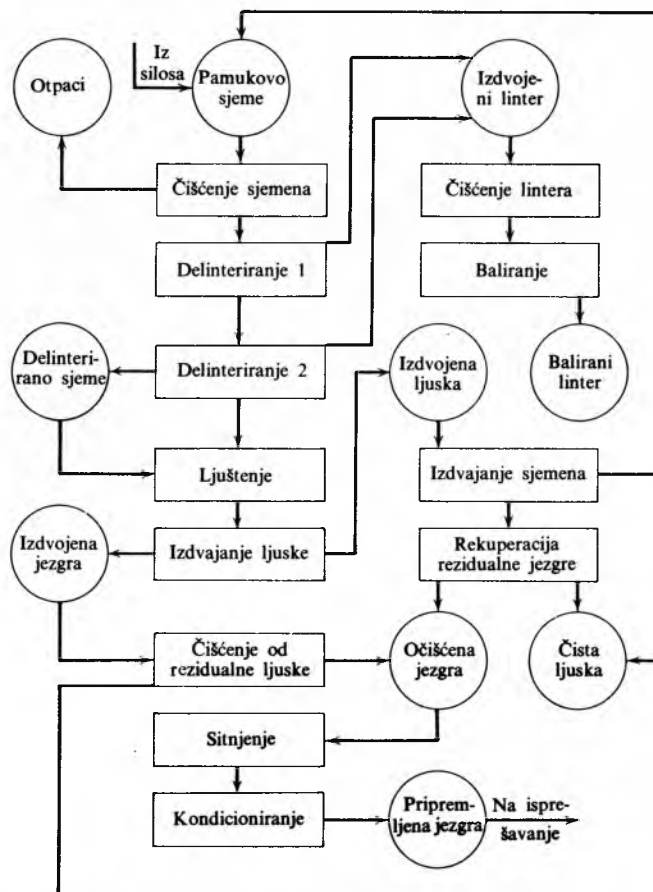
Sirovine sa sjemenjem morfološki sličnim sjemenu pamuka (sa sličnom ljuskom i strukturom jezgre), npr. sjeme suncokreta, safflora, pripremaju se za izdvajanje ulja procesom koji je, osim što ne obuhvaća delinteriranje, jednak pripremi pamukova sjemena.

Tome načelno sličnim procesom pripremaju se i sirovine krupnog zrna bez ljuske, ali s opnom (npr. zrno soje, arašida). Ako se pripremljeno mlivo masnog tkiva zrnja s opnom treba dalje prerađivati isprešavanjem jednako kao i mlivo jezgara sjemena s ljuskom, pripreme se tih dviju vrsta sirovina razlikuju samo postupcima ljuštenja. Međutim, ako se masno tkivo sirovina s opnom dalje direktno prerađuje ekstrakcijom, prije toga je nužno još i laminiranje kondicioniranog mliva.

Priprema je za izdvajanje ulja iz sjemenjskih sirovina sa sitnim zrnjem (npr. sjemenje uljane repice, sezama, lana, maka) još jednostavnija, jer pri tome ljuštenje ne dolazi u obzir, pa ni s njime povezane operacije razdvajanja jezgre i ljuske. Zrnje se tih sirovina sitni odmah po čišćenju.

Još je jednostavnija priprema za izdvajanje ulja iz klica. Budući da su one redovito sporedni proizvodi preradbe žitarica, koje su za tu svrhu dobro očišćene, nije ih potrebno čistiti. Osim kukuruznih klica dobivenih mokrim postupkom, koje se, zbog razmjerno velikog sadržaja ulja, po pripremi dalje prerađuju najprije isprešavanjem, pa ih je dovoljno usitniti i kondicionirati, sve se ostale obično još i laminiraju, jer se obično dalje prerađuju izravno ekstrakcijom.

Priprema se ostalih biljnih sirovina za proizvodnju ulja dosta razlikuje od pripreme sjemenjskih. Tako npr. čišćenje maslina obuhvaća samo pranje, a njihovo sitnjenje koje slijedi zapravo je muljenje (pulpiranje); priprema se palminih plodova (v. sl. 19) sastoji od sterilizacije, egripiranja (odvajanje plodova od peteljki grozdova obično bubnjevim s plaštem od međusobno dovoljno razmaknutih letava) i gnjetanja (malaksiranja); sitnjenje kopre, koje također slijedi odmah iza čišćenja, obuhvaća i prethodno drobljenje.



Sl. 4. Principijelna shema uobičajene pripreme sjemena pamuka za izdvajanje ulja

Čišćenje biljnih sirovina, barem sjemenjskih, u pripremi za izdvajanje ulja jest fino suho čišćenje od ostataka drugih dijelova biljaka, prašine, pijeska, komadića drva i metala, stranog sjemena i drugih primjesa koje nisu uklonjene grubim čišćenjem prije uskladištenja. Za izdvajanje nemetalnih sastojaka sirovine se procesiraju prosijavanjem i aspiracijom. Često se te dvije operacije izvode u jednom agregatu (sl. 5).

Već se na ispustu uređaja za hranjenje tog agregata mlaz sjemena propuhuje zrakom. Time se iz sjemena istjeruje najveći dio prašine, pa se ublažava prašenje pri prosijavanju. Obično se prosijava na dva sita. Na gornjem je sjeme prosijev, a osijev se sastoji od krupnijih primjesa (npr. dijelova mahuna, konopčića, krpica). Na donjem je situ sjeme osijev, a prosijev se sastoji od sitnijih primjesa (npr. pijeska, pljeve), dijelova sjemenja sirovine razdrobljenog

npr., kad se ulje izdvaja samo isprešavanjem, prije toga mora se što temeljitije ukloniti ljuska, jer ona može apsorbirati znatnu masu ulja. Isto je potrebno u proizvodnji ulja iz sirovina pri kojoj su pogače (odnosno sačme) izvanredno važni koprodukti, posebno kad im cijena zavisi od sadržaja bjelanjčevina. Naprotiv, kad se ulje izdvaja pretprešanjem i ekstrakcijom, ili samo ekstrakcijom, neki sadržaj ljuske u pripremljenom mlivu može biti poželjan, jer olakšava otapanje ulja. Ipak, u dobivanju ulja iz sjemenja kojima ljuska sadrži mnogo voskova na taj način, ljuska u pripremljenom mlivu može uzrokovati štetne posljedice (dospijevanje voskova u sirovo ulje istodobnom ekstrakcijom, što čini smetnje u daljoj preradbi, a može i smanjiti kakvoću finalnog proizvoda).

Za ljuštenje se zrnja s *jakom ljuskom* najviše upotrebljavaju ljuštilice sa stacioniranim koritom s noževima na unutrašnjoj i rotirajućim valjkom s noževima na vanjskoj stijenci. Noževi su I-oblika, a njihova je međusobna udaljenost podesiva približavanjem ili udaljavanjem korita od cilindra, već prema obliku i veličini zrnja, te željenom učinku (optimalnom odnosu učinka sitnjenja i gubitka ulja s ljuskom). Hrane se usipnim lijevkom s dozatorom, smještenim na vrhu, a mlivo se iz njih ispušta uzduž ruba korita suprotnog ulazu. Djeluju najviše mrvljenjem, ali i znatnom mjerom rezanjem zrnja. Obično se, uz povrat neoljuštenog, tim strojevima oljušti ~80% sirovine.

Zrnje s opnom, *bez jake ljuske*, ljušti se drobljenjem u prekrupu. Kad je vlažnost takva zrnja prikladno podešena, drobljenjem se opna skoro potpuno odvaja od jezgre. Za drobljenje se tih sirovina (npr. zrnja soje, arašida) upotrebljavaju mlinovi čekićari ili dezintegratori.

Frakcioniranje mliva od ljuštenja u preradbi sirovina s jakom ljuskom obuhvaća niz operacija kojima je svrha da se dobije prekrupa od jezgre sa što manje finih mekinja od ljuske, da se sva jezgra i sve neoljušteno sjeme rekuperiraju iz ljuske i da ljuska apsorbira što manje ulja.

Postoje različiti postupci za izvođenje tog procesa i mnogo različitih strojeva za izvođenje njihovih operacija. Jednim od najčešćih, npr. u preradbi pamukova sjemenja, mlivo se iz ljuštilica, koje su da se izbjegne preveliki gubitak ulja s ljuskom podešene za grubo ljuštenje, najprije razdvaja vibracijskim stolovima u dvije frakcije, u kojima su glavnina jezgre, odnosno glavnina ljuske i neoljušteno sjeme.

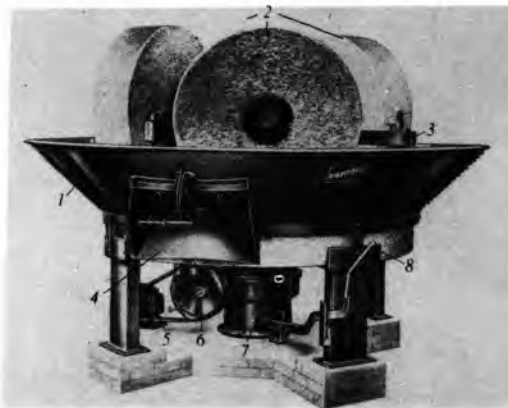
Zatim se frakcija s glavinom jezgre čisti od ljuske čistilicama, koje se sastoje od nekoliko vibracijskih sita s aspiracijskim sapnicama nad njima (sličnim čistilicama krupice pri mljevenju žitarica). Kombiniranim djelovanjem osciliranja i strujanja zraka mlivo se nad sitima tih čistilica raslojava tako da su površini sita najbliže teže čestice jezgre, a najudaljenije najlakše čestice ljuske, koje postepeno izlaze iz sloja kroz sapnice. Sitnije mlivo propada s gornjih na donja sita, gdje se proces ponavlja. Suspenzija se ljuske iz čistilica vodi u ciklone za skupljanje, iz kojih se ispušta u glavni odvod ljuske u skladište. Očišćena se prekrupa jezgre obično odmah sitni i kondicionira.

Iz frakcije ljuske koja se dobiva s vibracijskih stolova najprije se rekuperira neoljušteno sjeme. Za to se upotrebljavaju dosta jednostavni aspiracijski strojevi. Rekuperirano se sjeme obično recirkulira u proces povratom u ljuštilice. Zatim se rekuperiraju čestice jezgre. To su sitne čestice, ali veće gustoće od drugih sastojaka frakcije, pa se mogu izdvojiti također čistilicama s oscilirajućim sitima i sapnicama za aspiraciju, procesom raslojavanja sličnim procesu u čistilicama jezgre, samo što se tu jezgra izdvaja kao prosijev. Time rekuperirana jezgra vodi se na dalju preradbu zajedno s jezgrom očišćenom od ljuske. Ljuska se prije otpreme u skladište ponekad još i sitni.

Sitnjenje je potrebno u pripremi skoro svih biljnih sirovina da se olakša izdvajanje ulja povećanjem unutrašnje površine transporta mase i mehaničkim razaranjem strukture masnog tkiva, osobito stijenki masnih stanica. Samo neke sirovine za proizvodnju biljnih ulja ne trebaju takvu obradu u pripremi. Među tim su sirovinama najvažnije masline i palmine plodovi. Za postizanje je tih efekata u njihovu tkivu obično dovoljno gnječenje (muljenje, pulpiranje), npr. kako je donedavno bilo uobičajeno u preradbi maslina, kamenim valjcima (sl. 8), iako

se ponekad u tu svrhu još i malaksira (miješalicama, gnjetalicama), ponekad uz dodatak soli, ili se to postiže drugim uređajima (mlinovima s valjcima, diskovima).

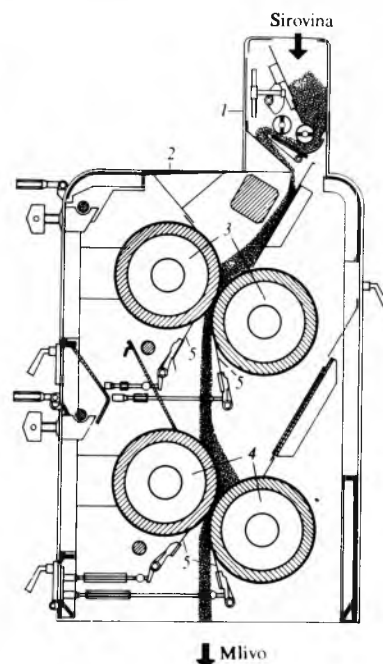
Sitnjenje u pripremi sirovina za izdvajanje ulja obuhvaća drobljenje zupčanim valjcima, mljevenje nažljebljenim i glatkim valjcima.



Sl. 8. Trovaljčana gnječilica za masline. 1 korito, 2 granitni valjci, 3 nosači krilaca za pretvaranje pulpe, 4 vrata za ispušt, 5 motor, 6 remenica prijenosnika, 7 kućište prijenosnika, 8 ručica spojke

Droblilice sa zupčanim valjcima (v. *Drobljenje* TE 3, str. 399) upotrebljavaju se za predsitnjenje sirovina s krupnijim česticama, npr. kope. To su strojevi s jednim parom valjaka s dosta dugim, asimetričnim zubima, zakošenim u jednom valjku suprotno zakošenju na drugom valjku. Brzina je vrtnje valjka tih drobilica kojemu su zubi (gledano u smjeru vrtnje na mjestu drobljenja) okrenuti nagore 5/2 brzine drugog valjka, pa je kidanje kojim djeluju vrlo jako.

Mlinovi s valjcima upotrebljavaju se za finije sitnjenje. Konstrukcijom su slični mlinovima na valjke za mlinarstvo (v. *Mlinarstvo*). Kombinacije su valjaka tih mlinova vrlo različite. Najjednostavniji od tih mlinova jesu dvovaljci s nažljebljenim ili glatkim valjcima. (Općenito se mlinovi s nažljebljenim valjcima upotrebljavaju za grublje, a mlinovi s glatkim valjcima za finije sitnjenje.) Najviše se upotrebljavaju dvopasažni četverovaljci (sl. 9) s krupnijim nažljebljenjem gornjeg, a sitnijim donjeg para valjaka. Često se upotrebljavaju i tropasažni šesterovaljci s grubljim nažljebljenjem gornjega, finijim

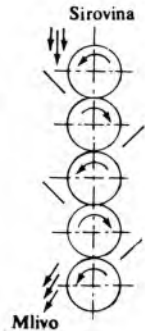


Sl. 9. Okomiti presjek jednog od dvopasažnih četverovaljaka (u radu). 1 usipni lijevak s uređajima za hranjenje, 2 kućište valjaka, 3 gornji par valjaka, 4 donji par valjaka, 5 strugaci za čišćenje valjaka

srednjeg para valjaka i glatkim valjcima donjeg para. Ponekad se valjci kombiniraju u mlinovima za sitnjenje sirovina u proizvodnji biljnih ulja i na druge načine. Tako postoje i jednopasažni četverovaljci (sl. 10), najčešće s glatkim valjcima, i četveropasažni peterovaljci (sl. 11) s nažlijebljenim i s glatkim valjcima.



Sl. 10. Shema djelovanja jednopasažnog četverovaljka



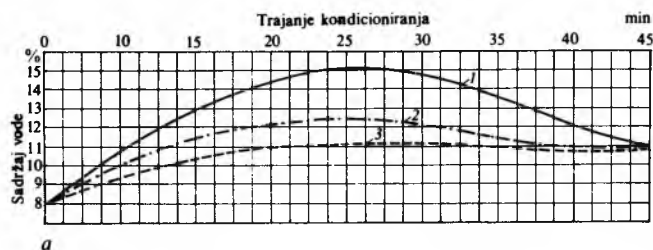
Sl. 11. Shema djelovanja četveropasažnog peterovaljka

Svi ti mlinovi djeluju kombinacijom mrvljenja gnječenjem i kidanja među površinama valjaka koji se ne dodiruju. (Razmak je njihovih valjaka prilagodljiv veličini i obliku zrnja sirovine.) Zbog toga se svi njihovi valjci zagone posredovanjem zupčanih prijenosnika. (Time se oni razlikuju od inače njima sličnih laminatora.)

Kondicioniranje. Efekti sitnjenja sirovina potrebni za olakšanje izdvajanja ulja nisu i dovoljni za to. Da se izdvajanje ulja dovoljno olakša, među ostalim je potrebno još i oslabiti fizikalno-kemijske veze ulja s drugim sastojcima masnog tkiva, u prvom redu proteinima i lipoproteinima, koji djeluju kao emulgatori. To se postiže kombinacijom vlaženja i toplinske obrade usitnjenog mliva, tzv. kondicioniranjem. Pri tome se denaturiraju mnogi sastojci mliva. Najvažnije promjene u tom procesu jesu raspad lipoproteina i koagulacija bjelancevina, čime se razrješava emulzija ulja.

Osim toga, kondicioniranjem se postiže i niz drugih za izdvajanje ulja korisnih efekata, npr. dalje razaranje uljnih stanica bubrenjem masnog tkiva (iako u maloj mjeri), smanjenje viskoziteta ulja (osobito važno za isprešavanje), sprečavanje razmazivanja u prešama i pjenjenja miscele, te olakšanje perkoliranja otapalom u ekstrakciji, razaranje nekih otrovnih sastojaka (npr. gispola u mlivu jezgre pamukova sjemena), inaktiviranje nekih štetnih enzima i bakterija.

Dakako, to vrlo složeno djelovanje kondicioniranja također na vrlo složen način zavisi od uvjeta u kojima se odvija proces. Tako se, npr., isprešavanjem ulja iz arašidova zrnja uz stalnu temperaturu i vlažnost (~95°C, odnosno ~11% vode) u kondicioniranom proizvodu mliva i uz jednako trajanje kondicioniranja (~45 min) ipak dobivaju pogače s vrlo različitim sadržajem rezidualnog ulja, već prema tome kako se mijenjala vlažnost mliva tokom kondicioniranja (sl. 12). Slična

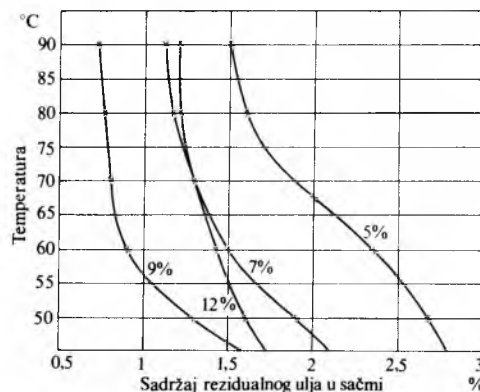


Sl. 12. Utjecaj režima vlažnosti kondicioniranja na sadržaj rezidualnog ulja pogače u proizvodnji arašidova ulja. a) promjene vlažnosti tokom procesa; b) rezultati isprešavanja

Režim	Sadržaj ulja u pogači %
1	8,75
2	12,60
3	13,80

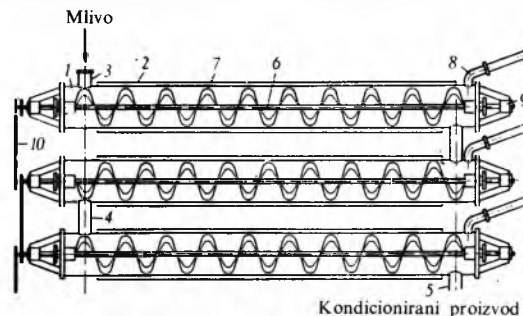
b

zavisnost uspjeha u izdvajanju ulja od uvjeta kondicioniranja vlada i u preradbi ekstrakcijom. U toj su preradbi, osobito preradbi zrnja s opnom, npr. pripremljenog mliva neoljuštenog sojina zrnja, za uspjeh najvažniji faktori temperatura i vlažnost sirovina na ulazu u ekstraktor (sl. 13).



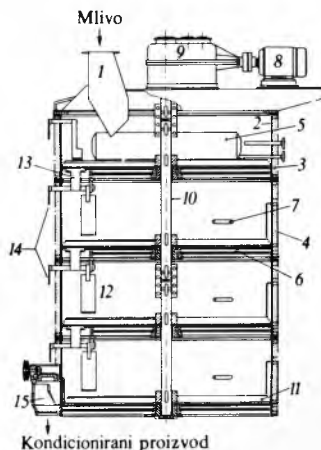
Sl. 13. Utjecaj temperature i vlažnosti sojinih pahuljica na ulazu u ekstraktor na sadržaj rezidualnog ulja u sačmi

Za kondicioniranje samljevene sirovine rjeđe se upotrebljavaju cijevni, češće podni aparati. Cijevni kondicionatori (sl. 14) zapravo su baterije zatvorenih pužnika s parnim plaštem za grijanje i dovodima direktne pare za vlaženje, međusobno spojenih i sa smjerovima vrtnje puževa za serijski rad, tako da baterija ima samo jedan ulaz sirovine i jedan izlaz kondicioniranog proizvoda. Podni kondicionatori (sl. 15; v. i *Isprešavanje*, TE 6, str. 575) omogućavaju jednostavnije i bolje vođenje procesa. Obično imaju 3...5 podova. Mlivo se u njima grije indirektnom parom kroz dvostruko dno. Obično imaju još jedno grijalo na gornjem podu koje omogućuje brzo ugrijavanje mliva na temperaturu procesa. Mlivo se u njima vlaži također indirektnom parom, koja se u tu svrhu ubrizgava raspršivačima. Miješaju ga jaka krila koja se giblju uz dno poda,



Sl. 14. Presjek jednog od cijevnih kondicionatora za pripremu biljnih sirovina za izdvajanje ulja. 1 cijev, 2 parni plašt, 3 ulaz, 4 prijelaz, 5 ispust, 6 vratilo, 7 spirala, 8 dovod direktne pare, 9 ležaj, 10 prijenosni sklop

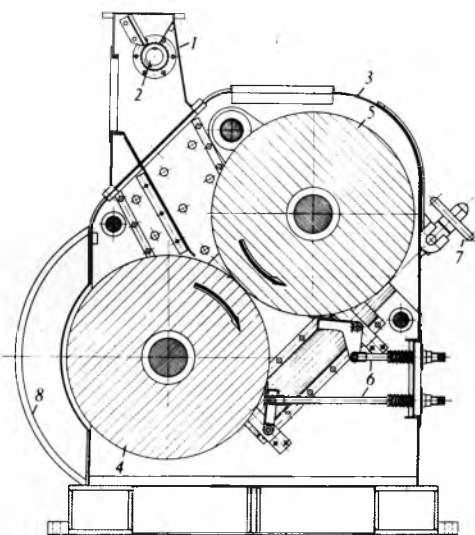
Sl. 15. Presjek podnog kondicionatora za pripremu biljnih sirovina za izdvajanje ulja. 1 usipni lijevak, 2 plašt, 3 izolacija, 4 otvor za održavanje, 5 prstenasto grijalo, 6 dvostruko dno, 7 raspršivač direktne pare, 8 motor, 9 reduktor, 10 vratilo mješala, 11 krilo mješala, 12 osjetilo kontrolnog uređaja, 13 vođeni (automatski) zapor otvora za punjenje poda, 14 pokazivač razine sirovine na podu, 15 ispust proizvoda



učvršćena na zajedničkom vratilu. Suvremeni su podni kondicionatori opskrbljeni uređajima za prilagođavanje mase mliva (i time njegova zadržavanja) na pojedinim podovima željenom režimu procesa, za njeno automatsko održavanje i pokazivanje.

Zbog toga što je kondicioniranje posljednja operacija pripreme za izdvajanje ulja isprešavanjem, kondicionatori su redovito spregnuti s ekspelerima u jedan agregat i često se promatraju kao integralni dio ekspelera.

Laminiranje. Za izdvajanje ulja iz sirovina ekstrakcijom nije dovoljno da njihovo masno tkivo bude usitnjeno u mlivo s velikom unutrašnjom površinom i dobro kondicionirano, nego još i čestice tog mliva moraju imati prikladan oblik. On ne smije dopuštati zbijanje čestica u slojeve previše kompaktne za dovoljno brze procese transporta ulja kroz graničnu površinu faza i u glavnoj masi otapala, te mora činiti put difuzije otapala u masu čestica i ulja iz čestica dovoljno i jednolično kratkim. Osim toga, čestice sirovine moraju biti dovoljno čvrste da se mnogo ne mrve za vrijeme procesiranja u ekstraktorima,



SL 16. Presjek jednog od laminatora. 1 usipni lijevak, 2 dozator za hranjenje, 3 kućište, 4 zagonski i 5 zagonjeni valjak, 6 nosači noževa za skidanje pahuljica, 7 ručica uređaja za podešavanje radnog tlaka, 8 zagonski sklop

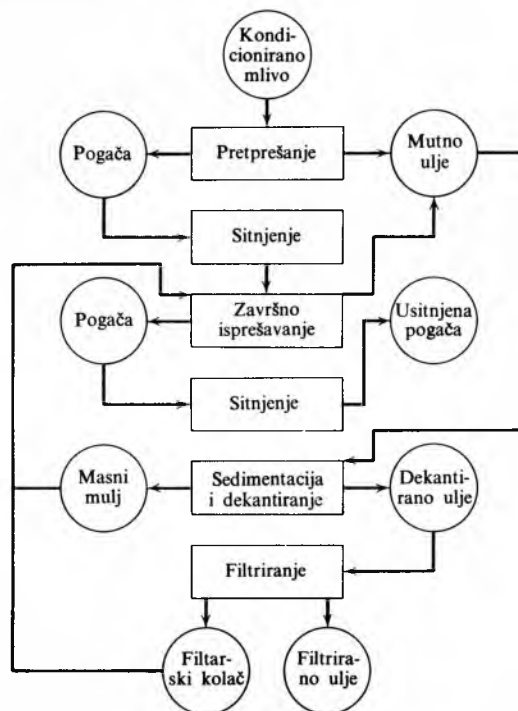
jer bi to moglo uzrokovati neželjeno zbijanje kao sekundarnu pojavu. Pahuljice (listići, pločice, flekice) debljine $\sim 0,3$ mm najbolje zadovoljavaju te zahtjeve. Dobivaju se gnječenjem kondicioniranog mliva masnog tkiva sirovine tzv. laminatorima (sl. 16). To su mlinovi s teškim glatkim valjcima koji se vrte u tijesnom dodiru jednakim brzinama, uz prijenos gibanja s jednoga na drugi trenjem, pri čemu se tlak ručno regulira mehaničko-hidrauličkim uređajem na kojemu je završen zagonjeni valjak (obično unutar 6...9 MPa).

Izdvajanje biljnih ulja isprešavanjem

Izdvajanje biljnih ulja isprešavanjem čak i u užem smislu može obuhvaćati više operacija. Tako se npr., doduše danas rijetko, neka sjemenska i druga biljna ulja dobivaju pretprešanjem i završnim (visokotlačnim) isprešavanjem zasebnim prešama, uz sitnjenje pogače između tih dviju operacija. (Osim pretprešanja u kombinaciji s ekstrakcijom, koje se najviše upotrebljava, danas se i visokotlačno isprešavanje izvodi jednom manje-više neprekidnom operacijom, u ekspelerskom agregatu, s puževima za pretprešanje i završno prešanje, bez međusitnjenja pogače.) U širem smislu, izdvajanje biljnih ulja isprešavanjem obuhvaća još i nekoliko drugih operacija potrebnih da se dobije bistro sirovo ulje, bez suspendiranih čvrstih čestica tkiva. Procesi koji obuhvaćaju sve te operacije (sl. 17) još se uvijek upotrebljavaju u starijim, posebno manjim pogonima.

Završnim se isprešavanjem u tim procesima dobivena pogača obično sitni, npr. čekićarima, dezintegratorima, pa se odvodi

u skladište nekim transporterom. Ako se ne otprema u rinfuznom stanju, u skladištu se još i uvrećava, obično automatskim potrojenjima.

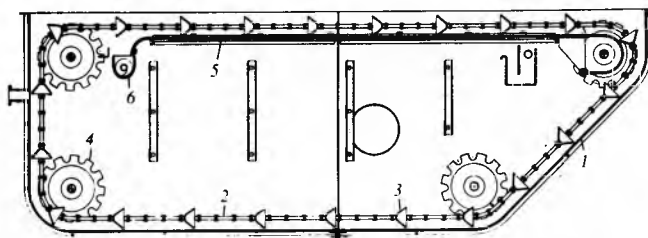


SL 17. Principijelna shema jednog od postupaka izdvajanja biljnog ulja bez ekstrakcije

Ulje dobiveno isprešavanjem zapravo je suspenzija čestica čvrste tvari masnog tkiva sirovine. Sadržaj je grubljih čestica čvrste tvari te suspenzije obično previsok da bi se mogla filtrirati bez smetnji, pa se prije toga iz nje mora odvojiti glavnina mulja. U većim se postrojenjima to izvodi gravitacijskom sedimentacijom i dekantiranjem, ili centrifugalnom sedimentacijom (v. *Centrifugiranje*, TE 2, str. 590), a u manjim vibracijskim sitima.

Za gravitacijsku se sedimentaciju i dekantiranje upotrebljavaju vrlo jednostavni kontinualni dekantatori (sl. 18). To su komore od čelika u kojima se uz dno, uz stijenke i pod rubom gornjeg kraja polako giblju posude s pomoću lanca i lančanika, s pogonom izvana. Pri tom gibanju posude skupljaju istaloženi mulj s dna komore i transportiraju ga na filter od nerđajućeg žičanog pletiva, smješten također pod rubom gornjeg kraja komore. Na tom se filteru iz mulja ocjeđuje glavna količina ulja. Posudice dalje guraju ostatak mulja prema kraju filtra s kojeg pada u bočni transporter za izvođenje iz dekantatora. Taj se ostatak zatim vraća u sustav za hranjenje preša.

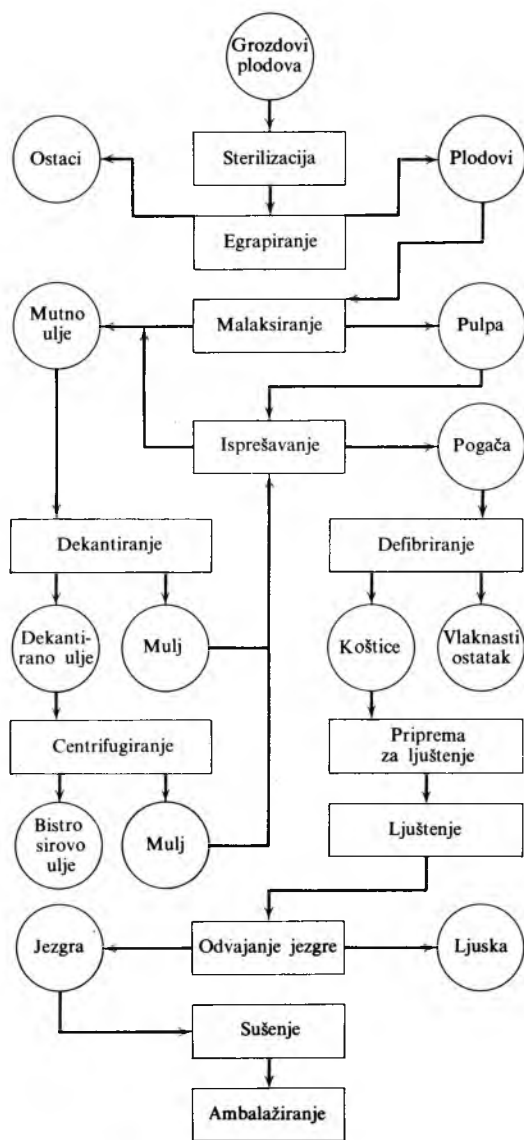
Dekantirano je ulje još uvijek vrlo mutno, jer je u njemu suspendirano još mnogo finih čestica čvrste tvari. Bistri se filtracijom ili centrifugiranjem. Za filtriranje se ulja upotrebljavaju filter-preše ili slični diskontinualni tlačni filteri. Filtarski se kolač od te operacije također vraća u sustav za hranjenje preša.



SL 18. Princip rada jednog od kontinualnih dekantatora za isprešano ulje. 1 stijenka komore, 2 lanac, 3 posude za skupljanje mulja, 4 lančanik, 5 filter, 6 pužni transporter za mulj

Filtrirano sirovo ulje koje se dobiva takvim procesima obično još nije dovoljno stabilno za skladištenje, barem ne velikih zaliha sirovine za rafinaciju. Za to se ono obično mora još i fino očistiti, npr. centrifugiranjem, a iz ulja, vrlo bogatih fosfatidima, mora se prije toga ukloniti barem glavina tih sastojaka, jer mogu uzrokovati smetnje. (Fosfatidi se polako izlučuju pod utjecajem vlage, stvarajući žilave sedimente u skladišnim rezervoarima, koji se ne daju transportirati cijevima i crpkama.) Fosfatidi se uklanjaju iz ulja različitim operacijama, općenito zvanim degumiranje (odsluzivanje). Međutim, to grubo degumiranje nije dovoljno, već je prije rafinacije potrebno još i fino, pa se operacije degumiranja, zajedno s finim čišćenjem, skoro uvijek uklapaju u rafinaciju biljnih ulja (kao tzv. operacije predrafinacije).

Neka se isprešana i filtrirana sjemenska ulja mogu direktno upotrijebiti za hranu, jer ne sadržavaju štetne ni organoleptički neugodne sastojke (npr. isprešano i filtrirano ulje sjemenja bundeve).



Sl. 19. Principijelna shema dobivanja palmine ulja

Procesi se izdvajanja nekih biljnih ulja isprešavanjem dosta razlikuju od isprešavanja sjemenskih ulja. Najvažniji među njima jesu izdvajanja ulja iz maslina i plodova palme. *Maslina* se još uvijek najviše isprešavaju hidrauličkim prešama, bez grijanja pulpe. Time se dobiva ulje najbolje kakvoće, koje se prodaje pod različitim trgovačkim nazivima (npr. provansalsko, nica-ulje, djevičansko ulje). Male se količine maslinova ulja znatno lošije kakvoće (ponekad zvanog preprešanim uljem) dobivaju isprešavanjem pogače od hladnog isprešavanja zagrijane na $\sim 40^\circ\text{C}$. Isprešavanjem se maslina zajedno s uljem izdvaja još i razmjerno mnogo vegetabilne vode. Ona se odvaja od ulja

centrifugiranjem, zajedno s česticama tkiva koje su dospjele u proizvod pri isprešavanju.

Centrifugiranjem izbistreno djevičansko ulje dobiveno od maslina dobre kakvoće također se direktno upotrebljava za hranu. (U toj se oblasti upotrebe cijeni kao najkvalitetnije ulje uopće.) Preprešano se maslinovo ulje obično prije rafinira.

Pogače od isprešavanja maslina (tzv. sanse, komine) sadrže još dosta ulja (obično 5–8%), pa se često, naročito tamo gdje se dobivaju u velikim količinama, dalje prerađuju ekstrakcijom.

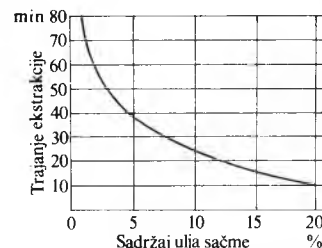
Isprešavanje maslina ekspelerima još nije uspješna zamjena isprešavanju hidrauličkim prešama. Mnogo se uspješnije, barem gledano čisto tehnički, isprešavanje maslina hidrauličkim prešama može zamijeniti centrifugiranjem malaksirane pulpe suspendirane u toploj vodi. Skupoća postrojenja, veliki potrošak i sadržaj vode u komini još dosta ograničavaju primjenu tog postupka.

Za isprešavanje *palminih plodova* (sl. 19) bogatih pulpom obično se upotrebljavaju ekspeleri s plaštem puža od debeloga perforiranog lima, s koničnim oblikom rupa. Kad je pulpa razmjerno tanka, prikladnije su operacije izdvajanja palmine ulja npr. centrifugiranjem, a u malim postrojenjima hidrauličkim prešama. Dio se palmine ulja izdvaja već pri malaksiranju. Isprešano palmينو ulje čisti se od suspendiranih čestica i vegetabilne vode dekantiranjem, a zatim centrifugiranjem. Time izdvojeni mulj vraća se u proces.

Da bi se rekuperirala jezgra košice palme u dobrom stanju, pogače se od isprešavanja plodova moraju odmah preraditi. Ta se preradba sastoji od niza operacija. Najprije se razdvoje košice i vlaknasti ostatak pulpe (tzv. defibriranjem košice). Zatim se odvojena košica priprema za ljuštenje sušenjem ili parenjem u autoklavima, već prema svojstvima ljuske, i kalibriranjem, potrebnim da se može zdrobiti ljuska košice različite veličine. Za ljuštenje se upotrebljavaju različiti mlinovi. Prema svojstvima ljuske i njena se separacija od jezgre izvodi različitim operacijama (ponekad aspiracijski, češće hidraulički u aparatima s bazenima iz kojih se s površine kontinualno skuplja ljuska, a jezgre s dna, ili hidrociklonima) (v. *Gravitacijska separacija*, TE 6, str. 265). Jezgra se zatim suši i puni u vreće. (Ulje se palminih košica izdvaja isprešavanjem sasvim sličnim procesom kojim se isprešavaju sjemenska ulja.)

Izdvajanje biljnih ulja ekstrakcijom

Ekstrakcija se ulja iz pripremljene sirovine može predočiti kao proces koji obuhvaća dva temeljna mehanizma: razmjerno brzo otapanje većeg dijela ulja iz dijelova sasvim razdrobljenih prethodnim operacijama i dosta sporu difuziju manjeg dijela ulja iz stanica koje su time samo djelomično zdrobljene ili su čak i nakon toga ostale sačuvane. Ta je predodžba sasvim u skladu s iskustvom (sl. 20). Međutim, mnogi uvjeti od kojih zavisi djelovanje tih mehanizama na cijeli proces ne dopuštaju izvođenje zadovoljavajućeg izraza pomoću kojega bi se mogli predvidjeti rezultati ekstrakcije važni za praksu. Osim uvjeta koji se stvaraju prethodnim operacijama, to su još i uvjeti koji nastaju pod utjecajem otapala i pod utjecajem postupka ekstrakcije.



Sl. 20. Međuzavisnost sadržaja rezidualnog ulja u sačmi i trajanja procesa ekstrakcije nekog biljnog ulja

Utjecaj otapala, upotrijebljenog za ekstrakciju biljnih ulja, na njene tehnološko-ekonomske rezultate najviše je zavisn od njegove kemijske prirode, temperature i mase kojom je tretirana sirovina.

Utjecaj kemijske prirode otapala na proces i rezultate industrijske ekstrakcije ulja vrlo je velik, jer su za to vrlo

važna mnoga svojstva njegove tvari: npr. moć i selektivitet otapanja, gustoća, termička svojstva (toplinski kapacitet, vrelište, latentna toplota isparivanja), topljivost u vodi, hlapljivost, zapaljivost, fiziološka svojstva.

Moć se otapanja različitih otapala u ekstrakciji ulja obično uspoređuje s efektom na rezidualni sadržaj ulja sačmi dobivenih pod nekim standardnim uvjetima (ekstrakcijom uzoraka sirovine jednake mase jednakom masom otapala, na jednakoj temperaturi i kroz jednako vrijeme). Što je veća moć otapanja otapala, to je manji rezidualni sadržaj ulja sačme (tabl. 7).

Selektivitet se otapanja različitih otapala u ekstrakciji ulja obično uspoređuje sa sadržajem sastojaka ulja netopljivih u nekom sasvim selektivnom otapalu (obično petroleteru), koja su dobivena istom ekstrakcijom. Što je veći selektivitet otapala, to je manji sadržaj tih sastojaka u ulju (tabl. 8).

Tablica 7

ZAVISNOST SADRŽAJA ULJA SAČMI DOBIVENIH OD 100 g SIROVINE OD VRSTE OTAPALA UPOTRIJEBLJENOG ZA EKSTRAKCIJU

Sirovina		Sadržaj rezidualnog ulja (g) u sačmi poslije ekstrakcije			
Za ekstrakciju pripremljeno mliivo	Sadržaj ulja g	industrijskim heksanom	ekstrakcijskim benzinom	ugljik(IV)-sulfidom	trikloretenom
Sojino zrno	19,69	0,40	0,44	0,32	0,18
Pogače arašidova zrna	12,60	0,35	0,32	0,27	0,20
Pogače jezgre suncokretova zrna	11,90	0,51	0,58	0,47	0,31
Pogače repičina sjemena	14,55	0,78	0,72	0,51	0,27
Maslinove komine	6,21	0,97	0,92	0,68	0,38

Tablica 8

ZAVISNOST SADRŽAJA NETOPLJIVOG U PETROLETERU U ULJIMA DOBIVENIM EKSTRAKCIJOM 100 g SIROVINE OD VRSTE ZA TO UPOTRIJEBLJENOG OTAPALA

Ekstrahirano sirovo ulje	Sadržaj (g) netopljivog u petroleteru ulja dobivenog ekstrakcijom 100 g sirovine			
	industrijskim heksanom	ekstrakcijskim benzinom	ugljik(IV)-sulfidom	trikloretenom
Sojino zrno	0,36	0,41	0,91	1,06
Pogače arašidova zrna	0,22	0,22	0,68	0,91
Pogače suncokretova zrna	0,31	0,42	0,86	1,36
Pogače repičina sjemena	0,27	0,31	0,71	1,05
Maslinove komine	0,68	0,61	1,10	1,78

Za proizvodnju je ulja selektivitet otapala vrlo važno svojstvo, jer su spomenuti netopljivi sastojci uglavnom tvari koje treba ukloniti rafinacijom (npr. sluzi, obojene tvari, smole). Dakako, što je tih tvari više, to je i rafinacija teže izvediva i skuplja, a njen iscrpак proizvoda manji.

Budući da u nizu otapala svrstanih prema rastućoj moći otapanja opada njihov selektivitet, izbor je otapala prema tim svojstvima, zapravo, traženje srednjeg rješenja. Danas je to rješenje obično u upotrebi ugljikovodičnih otapala.

Kako je za ekstrakciju važan odnos volumena sirovine i otapala, za slične je učinke te operacije s različitim otapalima uvijek potrebno upotrijebiti veću masu otapala kad je ono veće gustoće. Razlike masa potrebnih količina različitih otapala, koja danas dolaze u obzir za ekstrakciju ulja, za sličan učinak ekstrakcije mogu biti vrlo velike: npr. za to je potrebna više nego dvostruka masa otapala kad je to trikloreten (gustoća mu je 1,469 kg/l na 15 °C), računato prema masi otapala, nego kad je to neka prikladna ugljikovodična kapljevina (gustoće su tih otapala obično unutar 0,68–0,7 kg/l na 15 °C). To ne čini vanjski transport potrebnih količina ugljikovodičnih otapala mnogo jeftinijim, jer se nabavljaju samo razmjerno male njihove količine za nadoknađivanje gubitaka (obično 0,2–0,3% od prerađene mase sirovine), ali je potrošak energije za njihov unutrašnji transport, posebno procesni, ako se u to uključuju

miscela, mnogo manji od istoga kad se upotrebljavaju druga otapala, naročito klorugljikovodici. Iz istih je razloga manja i nabavna vrijednost otapala.

Mala gustoća ugljikovodičnih otapala čini ih povoljnijim za ekstrakciju biljnih ulja ne samo zbog toga, već i zbog povoljnog odraza na potrošnju topline za grijanje na temperaturu procesa i odvajanje od ulja iz miscele. Njihova je masa, potrebna za ekstrakciju, toliko manja od potrebne mase klorugljikovodičnih otapala, da je, usprkos tomu što su im toplinski kapaciteti i latentne topline isparivanja znatno veći, utrošak topline za njihovo grijanje i isparivanje iz miscele i sačme mnogo manji. Tako se npr. u te svrhe troši ~260 kJ topline po 1 litri procesiranog otapala kad je to neka ugljikovodična tvar, a ~440 kJ kad je to trikloreten. (Mnogo većoj potrošnji topline za ekstrakciju trikloretenom doprinosi i znatno više vrelište trikloretena: 86,7 °C, dok je vrelište npr. industrijskog *n*-heksana 68,8 °C.)

Hlapljivost i topljivost otapala za ekstrakciju ulja u vodi određuju njihove gubitke u procesu. Osim toga, pri zapaljivim otapalima, od tih njihovih svojstava velikim dijelom zavis i opasnost od eksplozije u pogonu. Dakako, s gledišta tih svojstava povoljnija su manje hlapljiva i topljiva otapala. Po hlapljivosti su ugljikovodična otapala negdje u sredini među drugim otapalima koja se upotrebljavaju ili su se upotrebljavala za ekstrakciju ulja. Tako je npr. na 20 °C njihov napon para obično 14,5–15,4 kPa, dok je pod istim uvjetima napon para ugljik(IV)-sulfida ~39 kPa, a trikloretena ~9 kPa. Međutim, najmanje su topljiva u vodi. (Skoro su sasvim hidrofobna, dok se npr. na 25 °C u vodi otapa 0,12 mas. % trikloretena.)

Jedini veliki nedostatak ugljikovodičnih otapala u ekstrakciji ulja, u usporedbi s klorugljikovodičnim otapalima koja ne stvaraju eksplozivne smjese sa zrakom, jest njihova razmjerno velika zapaljivost. (Granice su eksplozivnosti para ugljikovodičnih otapala unutar koncentracija 2,4–4,8 mas. % u zraku.)

Velika je prednost ugljikovodičnih otapala što su mnogo manje toksična od svih ostalih koja su se dosad upotrebljavala u ekstrakciji ulja, posebno od ugljik(IV)-sulfida, a prema novijim spoznajama i od trikloretena.

Usprkos zapaljivosti, zbog ostalih se povoljnih svojstava danas u ekstrakciji ulja za otapalo skoro isključivo upotrebljavaju ugljikovodični materijali, osobito industrijski *n*-heksan. Glavna je njegova prednost prema ekstrakcijskim benzinima uski interval njegovih temperatura vrenja. To omogućuje njegovu upotrebu u kontinualnim postrojenjima za ekstrakciju uz proizvodnju sačmi dobre kakvoće. Interval je temperatura vrenja ekstrakcijskih benzina dosta širok (obično 60–70 °C, ali često i s tragovima frakcija s vrelištima do 120 °C), pa se ne mogu odvojiti od ulja iz miscele i sačme bez složenih temperaturnih režima, teško ostvarljivih u kontinualnim procesima, uz to još i štetnih za kakvoću proizvoda.

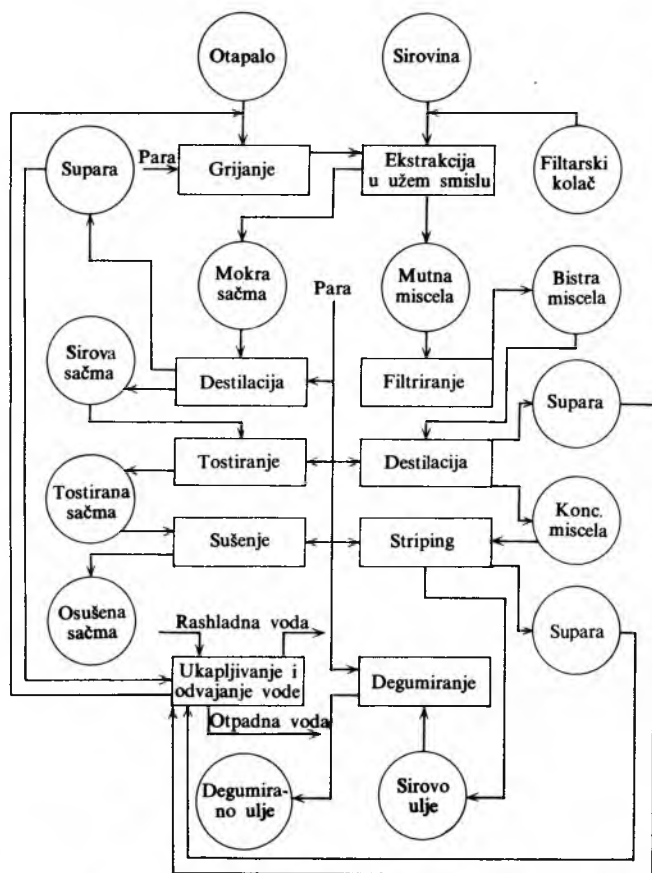
Od ugljikovodičnih se otapala ponekad upotrebljavaju još i pentan pod tlakom i ukapljeni propan (za ekstrakciju proizvoda osjetljivih na toplinu), te heptan (npr. za ekstrakciju ricinusova ulja, jer je pri tome, zbog polariteta ulja, prikladnije više vrelište otapala).

Osim u rijetkim slučajevima (npr. kad je potrebno upotrijebiti nezapaljivo otapalo i kad nije važna kakvoća sačme), trikloreten je danas isključen iz upotrebe. Od neugljikovodičnih otapala ponekad se upotrebljavaju i niži alkanoli, obično propanol, i to u kombinaciji s ugljikovodičnim otapalima. Takvim se otapalima mogu npr. odvojiti gosipol iz sačme pamuka, tioglikozidi iz sačme repice.

Ispitivanjem utjecaja volumena otapala upotrijebljenog za ekstrakciju (heksanom na 20 °C, za vrijeme od 60 min i uz održavanje ostalih uvjeta procesa jednakim), utvrđeno je da se povećanjem omjera tog volumena (u l) prema masi (u kg) procesirane sirovine do 18:1 mnogo smanjuje rezidualni sadržaj ulja sačme, a iznad toga malo i sve manje, tako da pri vrijednosti od 88:1 praktički sasvim prestane opadati.

Utjecaj je temperature otapala na iscrpак ekstrakcije također velik. Tako je npr. rezidualni sadržaj ulja sačmi dobivenih ekstrakcijom industrijskim heksanom na 50 °C obično samo 0,25–0,5 od onoga kad je temperatura otapala 20 °C.

Utjecaj postupka na uvjete i rezultate industrijske ekstrakcije ulja najvećim je dijelom utjecaj načina izvođenja temeljne operacije (ekstrakcije u užem smislu, v. *Luženje*). Među ostalim, već prema tome kojeg je tipa ta operacija (baterijska ili kontinualna perkolacijska, imerzijska, odnosno perkolacijsko-imerzijska), njeno su trajanje i za nju upotrijebljena masa otapala različiti, a time i iscrpci, te troškovi za grijanje, isparivanje i kondenzaciju u operacijama odvajanja otapala od proizvoda (desolventacije).



Sl. 21. Principijelna shema jednog od postupaka ekstrakcije biljnih ulja

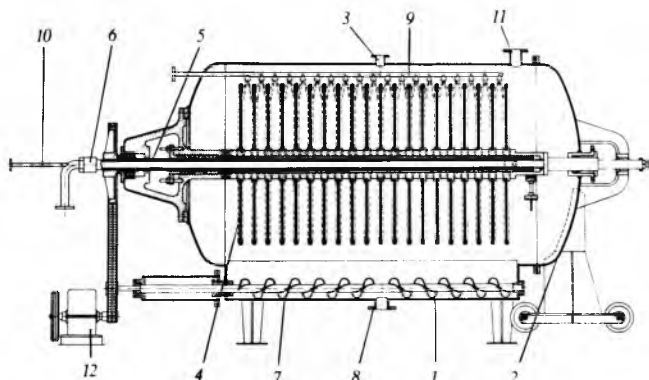
Te operacije čine glavlinu procesa ekstrakcije ulja u širem smislu (sl. 21). Kad je potrebno, pridružuju im se još i neke druge operacije obrade proizvoda (npr. degumiranje ulja kao prerafinacijska operacija, tostiranje sačme).

Količine miscela koje treba preraditi i otapala koje treba odvojiti od sačme poslije ekstrakcije, u užem smislu, vrlo su velike. Pod najčešćim se uvjetima preradbe (kad se sirovina koja sadrži ~20% ulja ekstrahira industrijskim heksanom i dobiva miscela s koncentracijom ulja od ~250 g/l) u prosjeku po svakoj t sirovine dobiva ~1 m³ miscela. Istodobno se dobiva ~1,1 t tzv. mokre sačme (materijala sa ~30% mas. % otapala). Tada se po svakoj t prerađene sirovine mora izdvojiti iz miscela ~560 kg, a iz mokre sačme ~340 kg otapala.

Zbog toliko velikih masa otapala koje treba odvojiti od proizvoda ekstrakcije u užem smislu, potrebni su veliki kapaciteti aparature za to. Također se za to troši i mnogo topline, pa specifični omjer količine upotrijebljenog otapala prema masi sirovine pojedinih postupaka može biti odlučujući u izboru među njima.

Filtriranje miscela dakako zahtijeva upotrebu zatvorenih filtera. Najprikladniji su za to tlačni lisnati filteri (v. *Filtracija*, TE 5, str. 411...413). Od tih se dosta upotrebljavaju stacionarni uspravljeni filteri s okomitim listovima. Glavni im je nedostatak što u preradbi lako drobljivih sirovina, ili sirovina koje i inače imaju mnogo sitnih čestica (npr. od zrna arašida, sjemena sezama, klica dobivenih suhim postupkom), kad se dobivaju teško filtrabilne miscela, u njima često nastaju filterarski kolači koje je teško isprati s listova i izvesti ih. Tada se filteri često moraju otvarati i ručno čistiti. Time se znatno povećava riziko od eksplozije i požara.

Prikladniji su položeni, rotacijski, tlačni lisnati filteri posebno konstruirani za filtriranje suspenzija u zapaljivim otapalima (sl. 22). Za neprekidno filtriranje potrebna su dva takva filtera. Dok jedan filtrira, drugi se čisti i priprema za rad.



Sl. 22. Položeni tlačni filter s okomitim rotirajućim listovima, posebno konstruirani za čišćenje miscela. 1. stijenka komore, 2. vrata, 3. priključak ulaza miscela, 4. listovi, 5. šuplje vratilo, 6. izlaz miscela, 7. pužnik za miješanje miscela i izvođenje filterarskog kolača, 8. priključak ispusta filterarskog kolača, 9. tuševi za ispiranje filterarskog kolača, 10. priključak ulaza otapala (za ispiranje), 11. odušak za zrak (pri punjenju i propuhavanju prije otvaranja), 12. zagonski sklop

Čišćenje je njihovih listova lako, jer se odvija kombiniranim djelovanjem vrtne čitavog sklopa listova i ispiranja otapalom poljevačima odozgo i kroz filterarsko platno u smjeru suprotnom smjeru strujanja pri filtriranju. Puž na dnu tih filtera suspendira isprani filterarski kolač u otapalu i na kraju ga izводи iz filtera. (Ta se suspenzija vodi u uređaj za hranjenje sirovinom, kojim su opremljeni svi suvremeni ekstraktori.) Na taj se način baterija tih filtera može stalno održavati u pogonu. Otvaranje je tih filtera pri remontu, ili kad dođe do nepredviđenog kvara jednostavno: nakon istjerivanja ostatka otapala (npr. vrućim zrakom), odvijaju se krilne matice kojima su zatvorena vrata, pa se zajedno s vratima izvuče čitav sklop listova. Za to su vrata opskrbljena kotačima koji leže na tračnicama.

Destilacija miscela operacija je razdvajanja jedne razmjerno lako hlapljive kapljavine (otapala) od druge teško hlapljive (ulja), pa je razmjerno jednostavna i ne razlikuje se mnogo od uobičajenih postupaka (v. *Destilacija*, TE 3, str. 232; v. *Isparivanje*, TE 6, str. 540). Donekle je specifičnom čine zahtjevi da se izvede na što nižim temperaturama, nikako ne iznad 110 °C, te da se proizvod (ulje) zadrži što kraće u aparaturi, a iz destilata da se što potpunije rekuperira otapalo.

Najčešće se miscela prije destilacije predgrijava suparama od destilacije miscela prije njihova potpunog ukapljivanja pri rekuperaciji otapala. Za to se obično upotrebljavaju cijevni izmjenjivači topline.

U velikim se postrojenjima destilacija izvodi odvojeno od stripinga miscela i u dvije faze, od kojih je prva pretkoncentriranje bez utroška pare, pomoću topline supara od destilacije mokre sačme, te od ostalih faza destilacije. U malim postrojenjima ta ekonomizacija nema velikog učinka, a često ni odvajanje stripinga u zasebnu operaciju, pa se za destilaciju i striping miscela u njima često upotrebljavaju kombinirani aparati (sl. 23).

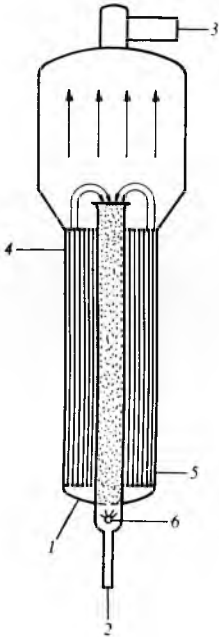
Desolventacija mokre sačme izvodi se različitim postupcima, već prema vrsti sirovine. Najlakše se to postiže kombiniranim djelovanjem indirektnog grijanja i stripinga parom. Međutim, to nije uvijek moguće, jer se bjelančevinski sastojci nekih sačmi raspadaju pod utjecajem direktne pare. Tada je desolventacija mnogo teža, pa je potrebna aparatura mnogo većih dimenzija, a i specifični je utrošak topline za operaciju znatno veći. U suparama koje se dobivaju desolventacijom sačme suspendirane su njene finije čestice, koje treba ukloniti prije ukapljivanja otapala, jer inače uzrokuju smetnje u aparaturi.

Ponekad se mokra sačma desolventira u baterijama položenih desolventatora, sličnim baterijama položenih kondicionatora. Mnogo se više za to upotrebljavaju uspravljeni aparati,

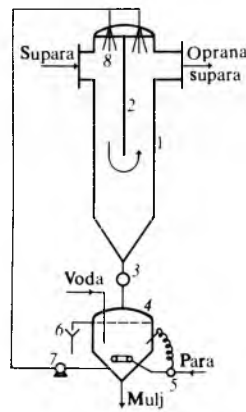
jer oni zauzimaju mnogo manju površinu, omogućuju djelotvornije vođenje procesa i troše manje pare.

U suvremenim se velikim postrojenjima konstruiranim za ekstrakciju svih vrsta sirovine, bez obzira na to da li se njihove sačme smiju desolventirati pomoću direktne pare ili ne, kao i sačme soje koja se mora tostirati, upotrebljavaju kombinirani aparati za desolventaciju i tostiranje (desolventatori-tosteri). Konstrukcija je uspravljenih desolventatora u biti jednaka konstrukciji gornjeg dijela desolventatora-tostera.

Supare se od desolventiranja sačme čiste ciklonima s povratom odvojene čvrste tvari u desolventator ili pranjem vodom (sl. 24), ili jednim i drugim. Voda za pranje tih supara mora biti dovoljno topla da ih ne ukapljuje. Za tu se svrhu indirektno grije parom uz regulaciju temperature. Mulj se izvodi iz praoznika rotativnim zaporom, koji dopušta prodor supara, u grijalo vode gdje se taloži na dno i odatle izvodi iz sustava. (Također se može dodavati sirovini u uređaju za hranjenje ekstraktora.)



Sl. 23. Princip rada jednog od aparata za pranje supara od destilacije mokre sačme. 1 stijenka praoznika, 2 ispušni ulja, 3 izlaz supara, 4 ulaz indirektna pare, 5 izlaz kondenzata, 6 ulaz direktne pare



Sl. 24. Princip rada jednog od sustava za pranje supara od destilacije mokre sačme. 1 stijenka praoznika, 2 ispušni ulja, 3 izlaz supara, 4 ulaz indirektna pare, 5 izlaz kondenzata, 6 ulaz direktne pare

Tostiranje (od engleskog *toasting* *prženje*) operacija je vlaženja i grijanja desolventirane sačme sojina zrna koja se smanjuje aktivitet njene ureaze. Potrebna je za ograničenje raspada ureaze u krmivima koja sadrže i ureazu i sojinu sačmu, da se ne smanjuje vrijednost tih krmiva. Ta operacija zahtijeva dobro vođenje, jer se njome uzrokuje i neželjeni učinak smanjivanja topljivosti bjelancevina sačme. Uvjeti tostiranja kojima se postiže optimum između tih dvaju, s gledišta kakvoće sačme, suprotnih učinaka obično su: vlaženje sačme do sadržaja od 16–18% vode, ugrijavanje od 105–108 °C i trajanje procesa ~20 min.

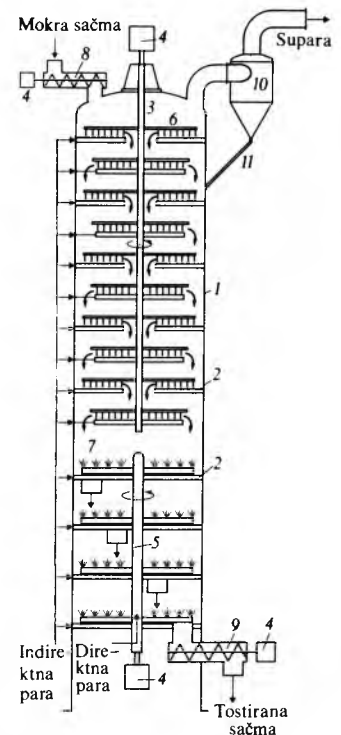
U kombiniranim se desolventatorima-tosterima (sl. 25) mokra sačma desolventira najprije indirektnim grijanjem parom kroz dvostruke podove i pod utjecajem direktne pare koja se diže iz donjeg dijela aparata gdje se ubrizgava za tostiranje. Desolventiranje se sačme pospješuje, a njeno se gibanje, slično kao u uspravljenim kondicionatorima, postiže miješanjem krilima s lopaticama učvršćenim na zajedničkom vratilu. Na sličan se način grije i gublje sačma pri tostiranju u donjem dijelu aparata, ali su tu krila i vratilo šuplji elementi kroz koje se dovodi direktna para za proces.

Ukapljivanje supara i rekuperacija otapala. Supare koje se dobivaju operacijama desolventiranja proizvoda ekstrakcije ulja sadrže različite količine vodene pare. Naročito mnogo vodene pare sadrže supare od stripinga miscele i destilacije mokre sačme, pogotovo ako se sačma destilira pomoću direktne pare, ili se tostira u istom aparatu. Zbog toga se te supare obično ukapljuju odvojeno, a iz dobivenih se kondenzata odmah separira voda.

Za ukapljivanje supara od proizvoda ekstrakcije ulja najviše se upotrebljavaju uspravljeni cijevni kondenzatori hladjeni vodom, a za odvajanje vode različite vrste separatora, većinom na principu firentinske boce. Iz separatora se otapalo vodi u središnji prihvatni rezervoar postrojenja gdje se nastavlja separacija vode. U tu je svrhu rezervoar opskrbljen pregradama preko kojih se prelijeva otapalo kao lakša kapljevinna, a voda ispušta s njihova dna. Otpadna voda izdvojena iz kondenzata supara i iz prihvatnog rezervoara otapala ne smije se direktno ispuštati u kanal, jer uvijek sadrži barem male količine otopljenog otapala, a često i slobodnoga, pa može uzrokovati eksplozije u okolini. Zbog toga se skuplja i prije ispuštanja iz nje oddestilira otapalo, obično kao azeotropna smjesa, s kojom se također postupa kao sa suparama.

Iz istih se razloga ni otpadni plinovi iz kondenzatora, separatora i rezervoara za otapalo ne smiju ispuštiti u okolinu. Zbog toga su svi odušci tih aparata spojeni s nekim sustavom za debenziniranje plinova. Često su to dosta složene kombinacije adsorpcijskih ili apsorpcijskih aparatura (v. *Adsorpcija*, TE I, str. 1; v. *Apsorpcija plinova*, TE I, str. 324) s aparaturama za ukapljivanje na niskim temperaturama i rekuperaciju otapala iz adsorbata ili apsorbata i kondenzata.

Sušenje, hlađenje i vlaženje sačme naročito su važne operacije u obradi sojine sačme, kako za skladištenje tako i za prodaju. Po tostiranju ona je prevlažna da bi se mogla skladištiti. Da bi bila dobro zaštićena od kvarenja i da ne bi blokirala ispuste silosnih komora, mora joj sadržaj vode biti dovoljno manji od maksimalno dopuštenoga (za dulje skladištenje ne viši od 9%), a temperatura dovoljno niska. Jedno se i drugo postiže obradom u kombiniranim sušarama-hladionicima uobičajenog tipa, opremljenima međusobno nezavisnim sustavima propuhavanja vrućim zrakom (u gornjem dijelu) i hladnim (u donjem dijelu). Obično su to aparati celularnog tipa ili s podovima i mješalima kao u uspravljenim kondicionatorima na sl. 14 (v. *Sušenje*). Obično su ti aparati sastavni dijelovi postrojenja za ekstrakciju.



Sl. 25. Princip rada jednog od desolventatora-tostera. 1 stijenka aparata, 2 dvostruki podovi, 3 vratilo, 4 motori, 5 šuplje vratilo, 6 krila s lopaticama, 7 šuplja krila sa sapnicama za ubrizgavanje pare, 8 pužnik za hranjenje, 9 pužnik za izvođenje proizvoda, 10 ciklon za čišćenje supara, 11 cijev za povrat taloga iz ciklona

U skladištu se, prije otpreme, soja sačma vlaži do sadržaja vode uobičajenog u trgovini (11...13%) i obično još i melje. Za vlaženje se upotrebljavaju položene miješalice s mješalima koja djeluju poput pužnika i proporcionalno finu raspršene vode. Za mljevenje se obično upotrebljavaju čekićari.

Velikim se potrošačima sačme, koji raspolažu vlastitim silosima za njeu uskladištenje, ona otprema u rinfuznom stanju. Inače se prije otpreme još i uvrećava (obično u papirnate vreće) automatskim postrojenjima.

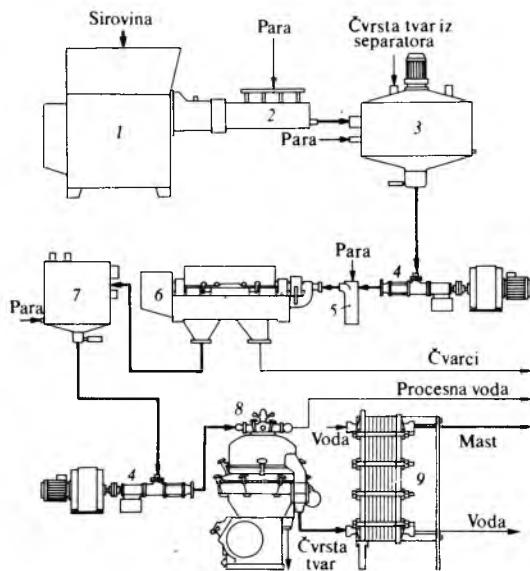
Sačme koje se ne tostiraju i ne skladište dulje, obično se ne suše, već samo ohlađe. Tada nije potrebno ni njihovo vlaženje u skladištima, već se prije otpreme obično samo melju ili pune u vreće.

Tehnika proizvodnje masti životinjskog porijekla

Ta tehnika obuhvaća operacije dobivanja masti iz masnog tkiva životinja. (Proizvodnja je mliječnih masti područje industrije preradbe mlijeka.) Jednostavnija je od tehnike proizvodnje biljnih ulja najviše zbog toga što opne masnih stanica tkiva koja služe za sirovine nisu zaštićene potpornim tkivom, kao što su opne uljnih stanica biljaka. Zbog toga opne životinjskih masnih stanica pucaju već pod utjecajem termičke dilatacije stanične masti, pa se ona oslobađa već grijanjem.

Međutim, kakvoća je životinjskih masti još više zavisna od kakvoće sirovina iz kojih su dobivene, nego što je to za biljna ulja. Tako se životinjske masti dovoljno visoke kakvoće da se smiju upotrijebiti za hranu mogu dobiti samo iz prvoklasnih svježih ili hlađenjem konzerviranih sirovina.

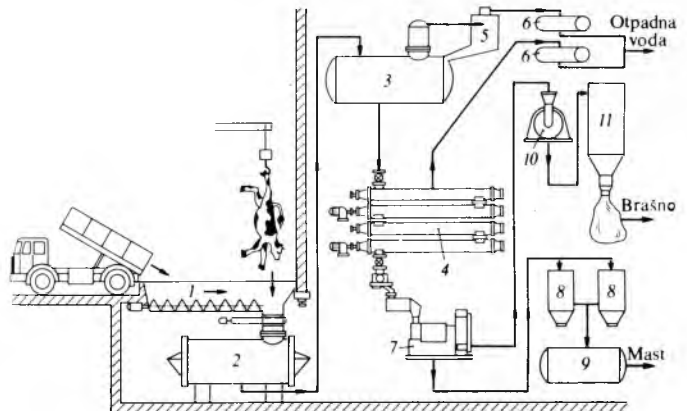
Djelovanjem mikroorganizama i enzimatskom razgradnjom bjelančevina u sirovinama za proizvodnju životinjskih masti vrlo brzo nastaju spojevi s vrlo neugodnim organoleptičkim svojstvima koji prelaze u mast i ne mogu se ili se vrlo teško dadu ukloniti iz nje. To je popraćeno i enzimatskom hidrolizom glicerida, pa sadržaj SMK masti životinjskog porijekla može poslužiti za kriterij njihove svježine. Zbog toga se sve životinjske masti s lošim organoleptičkim svojstvima i sadržajem SMK iznad 0,1, najviše 0,2%, obično smatraju upotrebljivima samo za dobivanje tehničkih proizvoda. Rafinacija od njih dobivenih masti u proizvode za ljudsku hranu općenito ne dolazi u obzir. Štoviše, u mnogim je zemljama zabranjena, ili je dozvoljena samo u iznimnim slučajevima.



Sl. 26. Shema postupka Centriflow. 1 sjeckalica, 2 cijev za istaljivanje, 3 homogenizator, 4 vijčana crpka, 5 grijalo direktnom parom, 6 dekantacijska centrifuga, 7 prihvatan posuda, 8 centrifugalni separator, 9 hladnjak

Dobivanje masti od tkiva kopnenih životinja za hranu suhim istaljivanjem na vatri zadržalo se još samo kao radinost za vlastite potrebe u poljoprivrednim domaćinstvima. Industrijski se te masti danas skoro isključivo proizvode različitim postupcima istaljivanja parom. Jedan je od najuspješnijih među njima postupak Centriflow švedske tvrtke Alfa-Laval (sl. 26). U tom se postupku masno tkivo najprije sitni na

komade dimenzija ~10 mm sjeckalicom. Ona ujedno istiskuje usitnjeni materijal kroz cijev s pužem u koju se ubrizgava direktna para toliko da se sirovina ugrijava na 50...60 °C, te djelomično tali. Ta se masa prihvata u posudu homogenizatora s mješalom, u koju se također ubrizgava direktna para da se pospješuje izlučivanje masti. Materijal se iz homogenizatora siše vijčanom crpkom i kroz grijalo direktnom parom, gdje mu se temperatura kratkotrajno povisi na 80...90 °C (time se razaraju štetni enzimi), tlači u dekantacijsku centrifugu. U toj se centrifugi odvaja smjesa masti s kondenzatom od čvaraka. Čvarci se kontinualno odvođe na dalju preradbu (npr. u brašno za krmiva). Odvajanje je vrlo djelotvorno, pa se postižu iscerpi masti i do 99%. Odvojena se smjesa masti i kondenzata prihvata u posudu u kojoj se dalje grije direktnom parom da se pospješuje odvajanje ostataka tkiva. Odatle se, također vijčanom crpkom, transportira na uklanjanje suspendiranih ostataka tkiva i vode u brzohodni centrifugalni separator. Zatim se odvojena mast plastificira hlađenjem i pakira za otpremu, a čvrste se tvari s vodom vraćaju u proces.

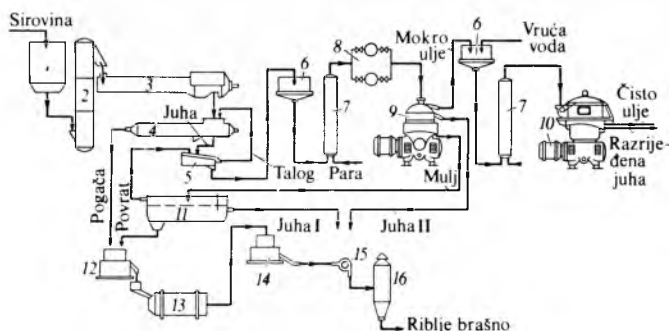


Sl. 27. Shema postupka Kontipress. 1 korito s pužnikom za šaržiranje autoklava, 2 autoklav, 3 ekspanzijska posuda, 4 sušionik, 5 ciklon s povratom u ekspanzijsku posudu, 6 kondenzator, 7 ekspeler, 8 posude za obradu masti, 9 prihvatan rezervoar za mast, 10 mlin za pogaču, 11 prihvatan silos za mesno brašno

Za dobivanje tehničke masti životinjskog porijekla, npr. iz klaoničkih i drugih mesnih otpadaka neupotrebljivih za proizvodnju ljudske hrane, sirovina se najprije ~3 sata indirektno grije u autoklavima s parnim plaštem, opremljenima mješalom. Pri tom isparivanjem vode tlak u autoklavu dostiže 0,2...0,3 MPa, sirovina se sterilizira i njeno se tkivo termički razgradi, a mast se oslobodi u kapljevito stanju. U suvremenim se postupcima (sl. 27) zatim masa iz autoklava ekspandira u posebnu posudu, pa se suši, obično u bateriji položenih pužnika s parnim plaštem (sličnoj aparaturi na sl. 14). Obično se obje te operacije izvode pod sniženim tlakom, a time nastale pare ukapljaju indirektnim hlađenjem. (Tada se kondenzat može lako ukloniti tako da ne zagađuje okolinu.) Iz osušenog se materijala mast može odvojiti ekspelerom (kao u postupku Kontipress njemačke tvrtke F. Krupp) ili dekantacijskom centrifugom (kao u procesu Centrimeal tvrtke Alfa-Laval). Pogača se, odnosno čvrsti materijal iz centrifuge, prerađuje u mesno brašno. Ponekad se iz mesnog brašna, prije konfekcioniranja, ekstrahira još nešto masti. (Time se sadržaj masti mesnog brašna može sniziti sa 7...12% na 1...4%.)

Dobivanje masti od tkiva morskih životinja također se danas zasniva na istaljivanju parom. Tako se, npr., za dobivanje ribljih ulja (sl. 28) sirovina (obično haringe, srdele i srodne im ribe) najprije kuha i sterilizira u autoklavima pod malim tlakom, pa se time dobivena kaša razdvaja u masnu juhu (smjesu ulja s vodenom otopinom bjelančevina) i čvrsti ostatak isprešavanjem ili centrifugiranjem. Pogače se, odnosno mulj iz centrifuge, prerađuju u riblje brašno, ponekad uz prethodno izdvajanje ostatka ulja ekstrakcijom. Masna se juha čisti na različite načine, npr. filtriranjem sitima, najprije grubima, pa, nakon tretiranja direktnom parom da se pospješuje odvajanje, finima, te dekantacijskim centrifugama. Talozi se od

čišćenja masne juhe filtriranjem obično vraćaju u uređaj za hranjenje preše, a mulj se od čišćenja centrifugiranjem prihvaća u taložnike, u kojima se iz njega odvaja odmašćena juha. Mulj se s dna taložnika prerađuje zajedno s pogačom u riblje brašno. Čišćenjem se centrifugom još i razdvaja kapljeviti dio smjese na odmašćenu juhu i mokro ulje. Mokro se ulje pere vrućom vodom uz propuhavanje parom, pa se odvaja iz time nastale emulzije centrifugalnim separatorima. Odmašćene se juhe obično prerađuju u preparate od topljivih bjelancevina isparivanjem vode pod sniženim tlakom.



Sl. 28. Shema jednog od postupaka proizvodnje ribljeg ulja. 1 prihvatan posuda, 2 elevator, 3 kuhalo, 4 ekspeler, 5 sito, 6 prihvatni rezervoar, 7 emulzor, 8 dvostruko sito, 9 dekantacijska centrifuga, 10 centrifugalni separator, 11 taložnik, 12 mlin za mokro mljevenje, 13 sušionik, 14 mlin za suho mljevenje, 15 puhalo, 16 silos

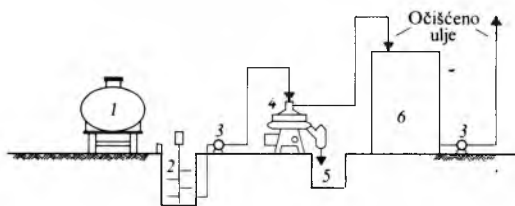
Na sličan se način dobivaju i ulja od mesa i sala morskih sisavaca. Ulja se od jetre morskih životinja također dobivaju iskuhavanjem sirovine i centrifugiranjem time dobivene masne juhe, ali u posljednje vrijeme i ekstrakcijom propanom. Ekstrakcijskim se postupcima ta ulja i frakcioniraju radi dobivanja vitaminskih koncentrata.

RAFINACIJA ULJA

Pod rafinacijom se ulja razumijeva uklanjanje njihovih sastojaka koji su nepoželjni ili štetni u izravnoj primjeni, ili smetaju u procesima dobivanja gotovih proizvoda od čistih ulja, odnosno kojima su ulja važna komponenta. Ti su sastojci mnogobrojni. Među njima su, npr., suspendirane primjese, fosfatidi, ugljikohidrati, bjelancevine, sluzi, SMK, tragovi metala, obojene tvari, voskovi, proizvodi oksidacije, toksični spojevi, ostaci pesticida, organoleptički neugodne tvari. Zbog toga rafinacija obuhvaća mnoge operacije koje čine nekoliko skupina dosta jasno razgraničenih procesa.

Rafinacija ulja može obuhvaćati više ili manje tih operacija, već prema namjeni njenih proizvoda. Najviše ih je u rafinaciji ulja namijenjenih prehrani ljudi. U najviše slučajeva, npr. u dobivanju proizvoda za jelo od većine sjemenskih ulja, rafinacija je kompletna (obuhvaća sve operacije koje se smatraju rafinacijskim).

Redoslijedom, kakvim se obično izvode, procesi kompletne rafinacije ulja u užem smislu jesu degumiranje, otkiseljavanje, dekoloriranje i deodoriranje. U širem smislu, rafinacija ulja obuhvaća i čišćenje prije skladištenja zaliha sirovog ulja i neke procese frakcioniranja, npr. uklanjanje glicerida s visokim talištem i voskova (demargariniranje) pri dobivanju ulja za jelo



Sl. 29. Shema čišćenja ulja od suspendiranih primjesa. 1 transportna cisterna, 2 prihvatni bazen za ulje s mješalom, 3 crpka, 4 dekantacijska centrifuga, 5 prihvatna jama za mulj, 6 prihvatni tamponski rezervoar, za očišćeno ulje

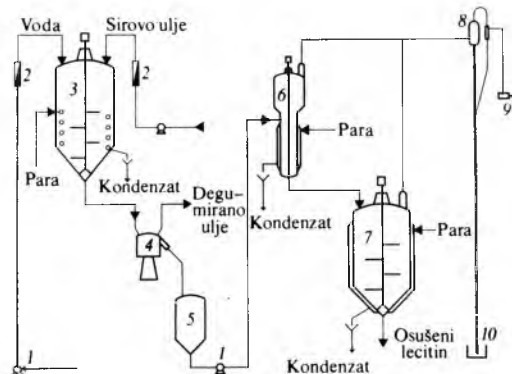
(obično od suncokreta, repice, pamuka), stabilnih prema izlučivanju kristalizata ispod 10°C , različitim operacijama (npr. izmrznavanja, tzv. vinterizacijom).

Čišćenje sirovog ulja prije skladištenja naročito je potrebno u rafinerijama koje kupuju sirovinu od drugih proizvođača, jer se ona na putu od njih do prihvata u skladištu često toliko onečisti da to može uzrokovati dodatne smetnje i pri skladištenju i u preradbi. Za to obično zadovoljava dosta jednostavno postrojenje (sl. 29), kojemu je glavni dio dekantacijska centrifuga dovoljno velikog kapaciteta da može uspješno sudjelovati u prihvatu ulja iz transportnih cisterni (npr. za čišćenje $15\cdots 20\text{ m}^3$ ulja na sat).

Degumiranje ulja, kao predefinacijski proces, često je potrebno ne samo zbog već spomenutog uklanjanja fosfatida (zajedno sa sluzima i drugim koloidnim spojevima) nego i da se spriječe smetnje u sljedećim procesima rafinacije i hidrolitička razgradnja triglicerida u vremenu između proizvodnje i potrošnje ulja, koje mogu biti posljedice djelovanja tih tvari.

Predefinacijsko degumiranje naročito je važno u prihvatu ulja bogatih fosfatidima, u prvom redu sirova soja ulja, u kojemu je njihov sadržaj $2,5\cdots 3,5\%$. (Vrlo su bogata fosfatidima i sirova ulja kukuruznih klica, arašida, repice, pamuka, lana.) Osim dalje preradbe, degumiranje sirova soja ulja, a i nekih drugih ulja (npr. ulja kukuruzne klice), važno je za dobivanje fosfatida, kojima sve više raste značenje u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.

Za predefinacijsko se degumiranje tih ulja (sl. 30) njihovi fosfatidi najprije hidratiraju grijanjem ulja sa $2\cdots 5\%$ vode na $80\cdots 100^{\circ}\text{C}$. Time se izlučuje iz masne i prelazi u vodenu fazu glavnina fosfatida (obično $\sim 80\%$ njihove mase). Zatim se vodena faza odvoji centrifugiranjem. Iz odvojene se vodene faze dobivaju fosfatidi isparivanjem vode. Glavnina se te vode može ispariti, npr., kontinualnim isparivačima, a ostatak šaržnim dehidratorima, sve pod sniženim tlakom da temperatura procesa ne bude odviše visoka. (Iznad 75°C postoji opasnost od termičke razgradnje dehidriranih fosfatida.)



Sl. 30. Shema degumiranja soja ulja. 1 crpka, 2 uređaj za proporcioniranje, 3 hidratator, 4 centrifugalni separator, 5 prihvatna posuda za hidratirani lecitin, 6 isparivač, 7 dehidrator, 8 dvostepeni barometrički kondenzator, 9 vakuum-ska crpka, 10 kanal

Fosfatidi koji se ne mogu izlučiti iz ulja hidratacijom vodom, mogu se izlučiti jačim hidratacijskim sredstvima, npr. otopinama limunske kiseline, fosforne kiseline, baza, soli. Taj proces, *rafinacijsko degumiranje*, obično se izvodi kao pripremna faza otkiseljavanja ulja. (U principu svako se degumiranje ulja može izvesti zajedno s otkiseljavanjem lužinama. Međutim, to je obično neprikladno, jer uzrokuje teškoće u procesu znatnim povećanjem sklonosti ulja da pri tome stvara teško razrješive emulzije te prevelike gubitke neutralnog ulja.)

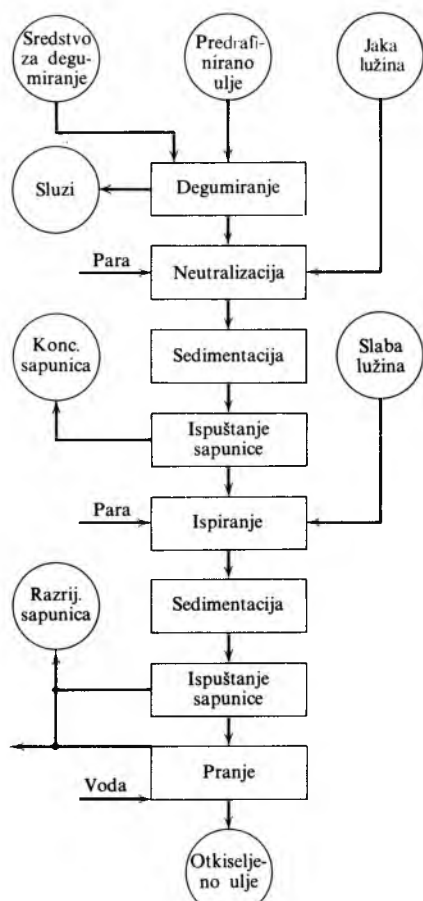
Neka se ulja za tehničke svrhe, npr. laneno, degumiraju i termičkom koagulacijom fosfatida na $240\cdots 280^{\circ}\text{C}$. Ponekad se ta ulja, ako ih nije potrebno dalje rafinirati, degumiraju pomoću sumporne kiseline. U nekim se slučajevima degumiranje ulja koagulacijskim sredstvima dopunjuje još i tretmanom dekolorantnom zemljom ili drugim adsorbentima.

Otkiseljavanje (neutralizacija) ulja moguće je različitim procesima uklanjanja SMK: npr. neutralizacijom otopinama alkalija, destilacijom, esterifikacijom, selektivnom ekstrakcijom, selektivnom adsorpcijom.

Procesi otkiseljavanja ulja esterifikacijom vrlo se malo upotrebljavaju. Njihova je industrijska primjena ograničena na esterifikaciju ulja s vrlo velikim sadržajem SMK (npr. ulja dobivenih ekstrakcijom iz komina maslina) glicerolom. Propisi o prehrambenim proizvodima obično ne dozvoljavaju upotrebu time dobivenih proizvoda za ljudsku hranu. U rafinaciji takvih ulja bolje su rezultate pokazali procesi selektivnom ekstrakcijom. (Zbog principa na kojima se zasnivaju, ti se procesi obično ubrajaju u procese fracioniranja.) Adsorpcijski procesi otkiseljavanja ulja još se ne upotrebljavaju u industriji. Još se uvijek najviše upotrebljavaju procesi otkiseljavanja neutralizacijom otopinama alkalija. U posljednje je vrijeme poraslo značenje destilacijskih procesa otkiseljavanja.

Izbor procesa otkiseljavanja ulja zavisi od niza faktora. Jedan od najvažnijih među njima jest sadržaj SMK. Veliki gubici pri otkiseljavanju ulja s velikim sadržajem SMK neutralizacijom otopinama alkalija obično ograničuju primjenu tih postupaka na ulja do 5% SMK (sirova ulja najčešće sadržavaju 1...3% SMK). U rafinaciji ulja sa sadržajem SMK iznad te granice često su najrentabilniji destilacijski procesi otkiseljavanja.

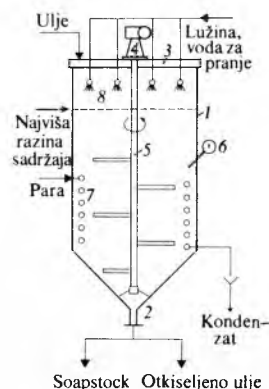
Otkiseljavanje ulja neutralizacijom alkalijama. Rafinacijsko se degumiranje kao priprema faza otkiseljavanja ulja u šaržnim (kotlovskim) postupcima neutralizacijom otopinama alkalija (sl. 31) obično izvodi odvojeno od neutralizacije. Ostale se operacije tim postupcima obično izvode u jednom aparatu (neutra-



Sl. 31. Principijelna shema šaržnoga rafinacijskog degumiranja i otkiseljavanja ulja sa srednjim i višim sadržajima SMK

lizatoru). Najčešće je neutralizator (sl. 32) otvorena posuda opremljena mješalom, raspršivačima lužine i vode za pranje, grijalima za indirektno grijanje, koja ujedno služe i za indirektno hlađenje vodom, i termometrima. Često se u neutralizator ugrađuju i uređaji za ubrizgavanje direktne pare, koja u nekim slučajevima može korisno djelovati pri ispiranju ulja.

Osim prikazane, postoji i mnoštvo drugih varijanti konstrukcije neutralizatora, koje se međusobno najviše razlikuju sustavom grijanja i hlađenja te oblikom mješala. Poklopcima zatvoreni neutralizatori grade se za male rafinerije da bi se mogli izvoditi i drugi procesi (dekoloriranje, deodorizacija) u istom aparatu. U velikim kotlovskim rafinerijama upotrebljavaju se neutralizatori za šarže ulja do 75 t.



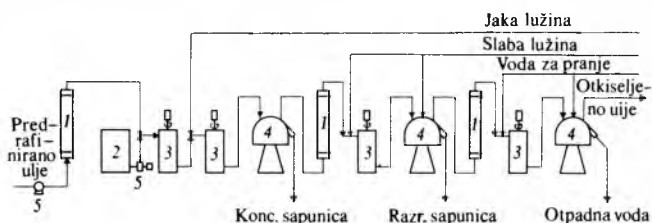
Sl. 32. Shema konstrukcije jednog od neutralizatora. 1 stijenka aparata, 2 ispust, 3 nosač zagonskog sklopa i raspršivača, 4 zagonski sklop, 5 mješalo, 6 termometar, 7 zagrijevna spirala, 8 raspršivači

Za otkiseljavanje se ulje u neutralizatoru ugrijeva na 50...60 °C, pa se uz miješanje dodaje lužina (otopina natrij-hidroksida) do malog suviška računatog na sadržaj SMK. Najprikladnije je, osobito kad je sadržaj SMK razmjerno visok, neutralizirati koncentriranom lužinom, već zbog toga što se inače dobivaju prevelike količine razrijeđene sapunice. Za ispiranje ulja po ispuštanju koncentrirane sapunice upotrebljava se lužina koncentracije ~0,5 N. Prije ispiranja vodom ulje se dogrijeva na ~90 °C. Temperatura je vode za ispiranje obično 90...95 °C. Proces se mora voditi tako da se dobije ulje sa ne više od 0,05% SMK. Inače je efekt sljedećih procesa rafinacije slab.

U normalnom pogonu, bez smetnji, kompletan radni ciklus neutralizatora prema shemi na sl. 31 traje 8...12 sati. Može se skratiti upotrebom također kotlovskih pralionika, u koje se premješta ulje po ispuštanju koncentrirane sapunice. Često se radni ciklus kotlovskih postrojenja za neutralizaciju ulja skraćuje još i izdvajanjem koncentrirane sapunice centrifugiranjem materijala u neutralizatoru odmah poslije neutralizacije.

Glavni nedostatak kotlovskih postupaka otkiseljavanja ulja neutralizacijom otopinama alkalija jest teško vođenje procesa, što zahtijeva veliko iskustvo zaposlenog osoblja te brojne procesne posude. Prednost im je jednostavna aparatura, lako prilagodljiva zahtjevima preradbe različitih sirovina.

Kontinualni procesi otkiseljavanja ulja neutralizacijom alkalijama većinom se zasnivaju na kratkoj obradi ulja lužinama i odvajanju ulja centrifugiranjem (sl. 33). Oni omogućuju izvođenje svih operacija iz sheme na sl. 31 u razmjerno mnogo manjem prostoru uz jednake iscrpke. Svima im je zajedničko grijanje vrlo djelotvornim (npr. pločastim) izmjenjivačima topline, miješanje uljne s vodenim fazama brzoходnim miješalicama s komorama za kontinualni protok i separacija uljne od vodenih faza centrifugalnim separatorima u svim operacijama procesa te izvođenje rafinacijskog degumiranja zajedno s neutralizacijom.



Sl. 33. Principijelna shema kontinualnog otkiseljavanja ulja. 1 grijalo, 2 spremnik sredstva za rafinacijsko degumiranje, 3 miješalice, 4 centrifugalni separatori, 5 crpke

Za degumiranje se u tim procesima ulazna struja sirovog (odnosno predrafiniranog) ulja najprije ugrijava na 65...75 °C, pa joj se proporcioniira mala struja sredstva za hidrataciju

fosfatida. Zatim se obje struje intenzivno miješaju. Da se omogući potpuna hidratacija, za što je potrebno dulje vrijeme nego za neutralizaciju, komora je miješalice za tu operaciju veća od komora ostalih miješalica postrojenja, ili se između miješalice za hidrataciju i miješalice za neutralizaciju ugrađuje posuda u koju se prihvaća smjesa ulja i sredstva za hidrataciju.

Zatim se toj smjesi proporcioniра struja otopine natrij-hidroksida za 5...7% jača od ekvivalentne kiseline u struji ulja. Za neutralizaciju ulja od 1% SMK upotrebljavaju se lužine gustoće 1,06...1,09 kg/l, a za ulja do 6% SMK lužine gustoće ~1,16 kg/l. Ulja sa još većim sadržajem SMK neutraliziraju se još jačim lužinama. I te se struje odmah intenzivno miješaju. U većini se suvremenih postupaka prema shemi na sl. 33 teži što kraćem kontaktu lužine i sapunice s uljem, pa se za tu operaciju upotrebljavaju razmjerno male, ali vrlo djelotvorne miješalice koje snažno emulgiraju lužinu u ulje, a sapunica se i ulje razdvajaju odmah poslije toga (u vrlo dotjeranim postrojenjima nakon par sekundi od početka kontakta s lužinom).

Obrada se neutraliziranog ulja slabom lužinom u tim procesima otkiseljavanja često naziva *rerafinacijom*. Obično je slaba lužina za rafinaciju razrijeđena otopina natrij-hidroksida i natrij-karbonata. Rerafinacija je osobito korisna u preradi ulja sklonih tzv. *reverziji* (povratu neugodnih organoleptičkih svojstava ubrzo nakon rafinacije već pod utjecajem svjetla, čak i kad su proizvodi zaštićeni od djelovanja zraka), jer se njome uklanjaju ostaci tvari koje uzrokuju tu pojavu (npr. tragovi sluzi i fosfatida, spojevi magnezija i kalcija koji podržavaju njihove emulzije, spojevi drugih metala). Za rerafinaciju se struja neutraliziranog ulja dogrijava na 80...90 °C, pa joj se proporcioniра struja slabe lužine (2...3% od struje ulja). Operacije su miješanja tih struja i razdvajanja rerafiniranog ulja i razrijeđene sapunice jednake kao i pri neutralizaciji.

I operacije su ispiranja ulja u tim postrojenjima analogne operacijama neutralizacije i rerafinacije. Pri tom se i struja vode i struja rafiniranog ulja ugrijava na 90...95 °C. Utrošak je vode za takvo ispiranje razmjerno vrlo malen, a učinak je ispiranja velik. Troši se ~10% vode, računato na prerađeno ulje, a njegov se sadržaj sapuna može smanjiti ispod 10⁻⁴%.

U tim su procesima sve operacije grijanja i proporcioniраnja automatski regulirane i, obično, registrirane. Neporemećeni se režim tih procesa može održavati samo ako je sastav ulazne sirovine stalan. U tu se svrhu u neposrednoj blizini postrojenja priprema zaliha sirovina za najmanje 12 sati rada. Obično za to služe dva rezervoara s mješalicama. Dok se procesira sirovina iz jednoga, u drugom se priprema, tj. pošto se napuni rezervoar, točno joj se odredi sadržaj SMK, tako da se, ako se razlikuje od sadržaja SMK ulja prethodne zalihe, može ponovno podesiti sustav regulatora proporcioniраnja u trenutku kad se počne prerađivati nova zaliha.

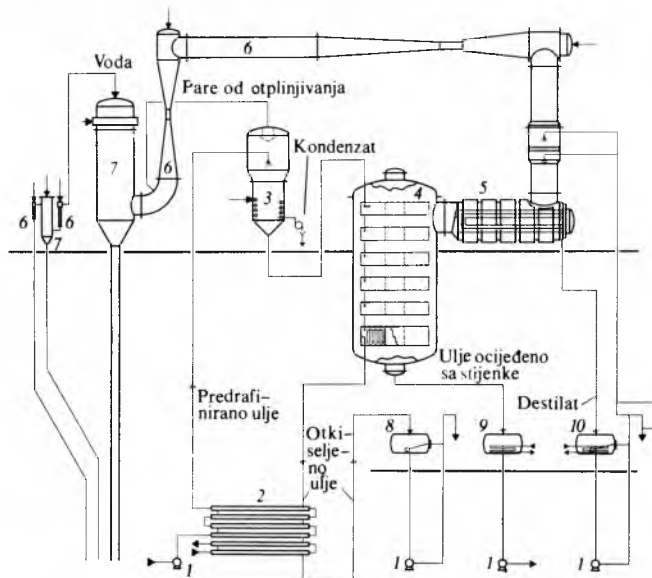
Obično su ta postrojenja opskrbljena i sušionicima opranog otkiseljenog ulja, koji omogućuju da se odmah nastavi rafinacija dekoloriranjem. (Sušenje je otkiseljenog ulja poslije pranja potrebno u tim postrojenjima kad je i dekoloriranje kontinualno.) To su kontinualni vakuumske sušionici, opskrbljeni crpkama za izvođenje ulja, regulatorom za održavanje razine ulja u njima unutar nekih granica i obično trostepenim termokompresijskim sustavom za odsis i ukapljivanje supara.

Sapunica koja se dobiva otkiseljavanjem ulja neutralizacijom alkalijama (tzv. *soapstock*) cijepa se u posebnom postrojenju sumpornom kiselinom koncentracije ~30%, na ~70 °C. Time odvojena masna faza (tzv. *rafinerijska masna kiselina*, RMK) još se ispire vodom i suši, pa se obično prodaje drugim prerađivačima (npr. proizvođačima sapuna, masnih kiselina). U manjim se rafinerijama sapunica cijepa šaržnim, a u velikim rafinerijama obično kontinualnim procesima, također na bazi brzog miješanja uljne s vodenim fazama i njihova razdvajanja centrifugiranjem. RMK sadržavaju 25...60% neutralnog ulja. Omjer je tog sadržaja i sadržaja SMK u RMK tzv. *faktor (indeks) rafinacije*. On je glavna mjera uspjeha u otkiseljavanju. Obično je ~2. Čak i s najboljim postrojenjima za otkiseljavanje neutralizacijom alkalijama teško se može smanjiti ispod 1,4.

Destilacijski procesi omogućuju otkiseljavanje ulja do sadržaja SMK ~0,07% s mnogo manjim gubicima neutralnog ulja. Rafinacijski faktor, koji se pri tom izračunava iz sadržaja SMK i neutralnih sastojaka ulja dobivenih destilata, obično je 1,05...1,1. Druga je velika prednost destilacijskih procesa

otkiseljavanja što ne treba dalje prerađivati te destilate i što se mogu izravno prodati kao mnogo vrednije sirovine za dalju preradu, jer sadrže 90...95% SMK.

Za provedbu tih procesa (sl. 34) ulje mora biti vrlo fino predafrinirano degumiranjem i dekoloriranjem. Inače je proizvod slabe kakvoće (ima lošu boju i loša organoleptička svojstva te se vrlo teško ili nikako ne da poboljšati). Obično se zatim ulje predgrijava otkiseljenim uljem izvedenim iz destilatora u izmjenjivačima topline, pa dogrijava u posebnoj grijalu, gdje se još i otplinjuje. Otplinjivanje je ulja prije destilacije SMK potrebno i zbog toga što pri razmjerno visokim temperaturama procesa (210...270 °C) i najmanje količine zraka u ulju mogu uzrokovati veliko pogoršanje njegove kakvoće. Da otplinjivanje bude što djelotvornije, ulje se uvodi u otplinjivač raspršivačem. Za otkiseljavanje su najprikladniji destilatori u kojima se ulje procesira u okomitom nizu posuda smještenih unutar aparata. Takvom je konstrukcijom ulje sasvim zaštićeno od kontakta za zrakom koji zbog vrlo niskih tlakova procesa (~100 Pa) lako prodire u aparat kroz spojeve. (Toliko niski tlakovi procesa potrebni su da se mogu oddestilirati i masne kiseline s visokim vrelištem na temperaturama na kojima je odvijanje neželjenih sporednih procesa još dovoljno ograničeno.) Za proizvodnju se za to potrebnog podtlaka obično upotrebljavaju četverostepeni termokompresijski sustavi. Posude unutar destilatora imaju pregrade za spiralni ili zmijoliki vodoravni put ulja. Na tom se putu ulje destilira uz indirektno grijanje (visokotlačnom parom ili drugim medijima) i uz ubrizgavanje pare (~40 kg/t ulja). Okomito se kroz aparat s vrha nadolje ulje giblje kroz prelivne cijevi posuda koje ujedno održavaju razinu.



Sl. 34. Shema jednog od destilacijskih procesa otkiseljavanja ulja. 1 crpka, 2 izmjenjivač topline, 3 otplinjivač-predgrijač, 4 destilator, 5 kondenzator, 6 termokompresori, 7 barometrički kondenzatori, 8 prihvatna posuda za otkiseljeno ulje i 9 za ulje sliveno u unutrašnje stijenke destilatora te 10 za destilat

Supare destilatora sadrže uz SMK i druge hlapljive sastojke, među kojima najviše tokoferola. Glavnina se tih sastojaka ukapljuje u kondenzatoru indirektnim hlađenjem, a ostaci se ispiru iz supara destilatom izvedenim iz destilatora prije nego dospiju u termokompresijski sustav. Uz otkiseljeno ulje i destilat iz kondenzatora, kao sporedni proizvod preradbe takvim destilatorima, dobivaju se još i male količine frakcije koja se slijeva sa stijenki na dno aparata, a nastaje djelomičnom kondenzacijom supara i raspršivanjem ulja pod utjecajem direktne pare.

Proizvodi se otkiseljavanja takvim destilatorima ispuštaju u posude koje su također u vakuum-sustavu aparature. Iz tih se posuda proizvodi izvode crpkama sposobnim za razvijanje dovoljnog protupodtlaka za usisavanje ulja.

Usprkos prednostima, destilacijski procesi otkiseljavanja ulja mogu zamijeniti procese otkiseljavanja neutralizacijom alkalijama samo u ograničenoj mjeri. Glavni je razlog koji otežava širenje njihove primjene što su troškovi predrafinacije, potrebne da se mogu uspješno izvesti, često veći nego što su zajedno razlike vrijednosti njihovih proizvoda od proizvoda otkiseljavanja neutralizacijom alkalijama i troškovi cijepanja sapunice.

Otkiseljavanje je ulja destilacijom tehnološko-ekonomski najuspješnije u kombinaciji s deodoriranjem u rafinaciji ulja s više od 5% SMK, kojima UMK ne sadržavaju mnogo masnih kiselina s više nezasićenih veza u molekuli. Obično se to izvodi s većim količinama direktne pare nego što je potrebno za samo deodoriranje, u postrojenjima koja se inače mnogo ne razlikuju od običnih postrojenja za deodoriranje. U nekim je slučajevima otkiseljavanje ulja s velikim sadržajem SMK destilacijom racionalno kao predrafinacija za otkiseljavanje neutralizacijom alkalijama.

Dekoloriranje ulja adsorpcijski je proces kojim se uklanjaju različiti adsorptivi. Glavni su među njima karotenoidni klorofilni pigmenti, ostaci sapuna (od otkiseljavanja), tragovi metala i proizvoda oksidacije, naročito hidroperoksida i nehlapljivih polarnih proizvoda razgradnje tih spojeva. Često je važna funkcija dekoliranja još i uklanjanje malih količina sluzi i fosfatida koje su još zaostale u ulju i nakon degumiranja i otkiseljavanja.

Zbog toga rezultati dekoliranja prilično zavise od uspjeha u degumiranju i otkiseljavanju i potrebno je prilagođivanje uvjeta izvođenja svih tih triju procesa jednoga prema drugome. Uspješno je dekoliranje bitno za uspjeh u deodoriranju, a i za druge važne procese dalje preradbe ulja, osobito za hidrogenaciju.

Aktivni je ugljen vrlo djelotvoran adsorbent za dekoliranje ulja. Međutim, njegova je primjena za to ograničena na specijalne slučajeve njegovom visokom cijenom. Najviše se upotrebljava za dekoliranje kokosove masti i palminih koštica, a u posljednje vrijeme i za uklanjanje policikličkih aromatskih ugljikovodika iz nekih ulja, npr. suncokretova ulja, ali i tada u kombinaciji s dekolirantnim zemljama (aktivnim dekolirantnim glinama, aktivnim zemljama za bijeljenje). Najčešće se te zemlje upotrebljavaju kao samostalni adsorbent, u količinama od 0,5–1% od mase ulja. Kombinirani adsorbenti za dekoliranje ulja sadrže 5–10% aktivnog ugljena.

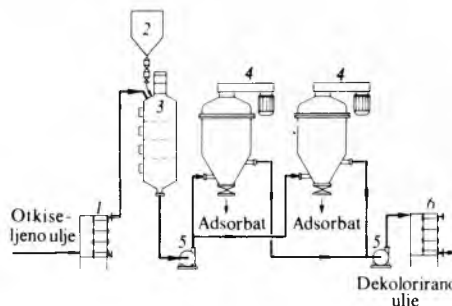
Kako se adsorpcija navedenih adsorptiva iz ulja odvija po Freundlichovu zakonu za adsorpciju iz kapljevine, za izvođenje bi dekoliranje ulja trebali biti najprikladniji perkolacijski postupci. Međutim, u praksi se upotrebljavaju samo postupci disperznog kontakta, jer su se pokazali ekonomičnijima.

Još se uvijek najviše upotrebljava *šaržno dekoliranje* ulja. Za to služe zatvorene posude (*dekoliratori*), opskrbljene mješalom i nekim sustavom za indirektno grijanje parom, sposobne za rad pod sniženim tlakom (nekoliko kPa apsolutnog tlaka), jer je zbog katalitičkog djelovanja dekolirantnih zemalja u procesima oksidacije ulja potrebno održavati koncentraciju kisika u posudi dovoljno malom za sve vrijeme kontakta ulja s adsorbentom. Osim toga, zatvoreni su dekoliratori potrebni i za sušenje ulja pod sniženim tlakom kad dekoliranju prethodi otkiseljavanje otvorenim šaržnim neutralizatorima.

Pri tom se obično dekolirator najprije evakuira, pa se ulje usiše uz grijanje i miješanje. Suši se na 80–90 °C, sve dok se ne ukloni sva voda, jer i najmanje njene količine osjetno smanjuju dekolirantnu moć adsorbenta. Nakon toga u dekolirator se usiše adsorbent kroz cijev koja je u unutrašnjosti zaronjena u ulje i počeka da otpari još i voda, eventualno prisutna u adsorbentu, pa se suspenzija dogrije i ~30 min održava na 100–110 °C. Pod tim se uvjetima obično postiže maksimalni učinak dekoliranja. Obično se već nakon ~40 min kontakta primjećuje desorpcija, pogotovo iznad 120 °C. Zbog toga je potrebno da se nakon postizanja maksimalnog učinka dekoliranja dovoljno brzo ukloni adsorbat iz ulja. Još se uvijek za to mnogo upotrebljavaju filter-preše. U posljednje se vrijeme za filtriranje poslije dekoliranja sve više upotrebljavaju šaržni, zatvoreni filteri s mehaniziranim sustavima izvođenja filterarskog kolača, uspravljene ili položene konstrukcije (npr. poput filtera na sl. 22), jer se time ne samo izbjegava nečisti i dugotrajni rad oko uklanjanja filterarskog kolača iz

filter-preša i čišćenja filterarskog platna nego i štiti ulje od utjecaja zraka dok je u kontaktu s adsorbatom.

Procesi se *kontinualnog dekoliranja* (sl. 35) upotrebljavaju u sprezi s kontinualnim procesima otkiseljavanja. Pri tom se osušeno i otplinjeno ulje predgrijava posebnim grijalom prije ulaska u dekolirator. Prije miješanja s glavnom strujom ulja adsorbent se suspendira u maloj količini ulja tako da se dobiva koncentrirana suspenzija. Struja se te suspenzije proporcioniira glavnoj struji ulja odmah po ulasku u dekolirator. Kontinualni su dekoliratori vakuumske posude s mješalima za održavanje adsorbenta u suspenziji, s više komora kroz koje ona cirkulira. Za filtraciju služe dva filtera koji rade naizmjenično, također u sustavu podtlaka dekoliratora. (Dok je jedan u pogonu, drugi se priprema.) Suspenzija se iz filtera koji je u pogonu siše crpkom i tlači kroz hladnjak, obično u spremnik zalihe za deodoriranje.



Sl. 35. Princip dekoliranja postupkom Auto-Bleach švedske tvrtke Alfa-Laval. 1 predgrijač, 2 uređaji za proporcioniranje koncentrirane suspenzije adsorbenta, 3 dekolirator, 4 filteri, 5 crpke, 6 hladnjak

Filterarski kolači od adsorbata dekoliranja ulja obično sadrže 30–50% ulja. U rafinerijama većeg kapaciteta često se jedan dio tog ulja rekuperira obradom kolača vrućom vodom ili ekstrakcijom heksanom. Osim od postupka rekuperiranja, kakvoća je ulja rekuperiranog iz tih kolača zavisna od njegove osjetljivosti prema oksidaciji i vremena koje je proteklo od izvođenja iz filtera i preradbe kolača. U manjim se rafinerijama ne isplati ta rekuperacija, pa se ti kolači odbacuju. Pri tom je potrebno paziti na njihovu samozapaljivost na zraku i vrlo neugodne proizvode njihova izgaranja. Općenito se ne isplati ni regeneracija adsorbenta iz tih kolača.

Za neke se tehničke svrhe ulja dekoliraju i oksidacijom zrakom ili drugim oksidantima, npr. vodik-peroksidom, kloritnim lužinama. Pri tome, dakako, nastupaju oksidativne promjene glicerida. Jedini dopušteni kemijski postupak dekoliranja ulja namijenjenih hrani jest blaga hidrogenacija. Tim se procesom, npr., ponekad dekolirira palmino ulje.

Deodoriranje ulja destilacijska je operacija pod sniženim tlakom i na razmjerno visokim temperaturama, uz ubrizgavanje direktne pare, kojom se iz ulja uklanjaju nosioci neugodnog vonja i okusa, jer su za razliku od triglicerida, hlapljivi pod tim uvjetima.

Pretežno su to nezasićeni ugljikovodici koji su prirodni sastojci ulja, te aldehidi i ketoni koji nastaju u uljima tokom skladištenja i preradbe, reakcijama autooksidacije i hidrolize. Štetno je djelovanje tih tvari na ta svojstva ulja vrlo veliko iako su im koncentracije male. (U prosjeku se deodoriranjem iz ulja ne uklanja više od 0,2% njegove tvari, a uklonjeno sadrži još i mnogo drugih sastojaka koji nemaju utjecaja na organoleptička svojstva, ali vrlo malo neutralnih.)

Zajedno s nosiocima neugodnih organoleptičkih svojstava deodoriranjem se iz ulja uklanjaju još i SMK, alkoholi, sterini, tokoferoli i drugi spojevi koji su hlapljivi u uvjetima procesa.

Osim destilacije, tokom deodoriranja odvija se i niz kemijskih procesa, osobito hidrolize i termičkog raspada. Od tih su reakcija za rezultate deodoriranja vjerojatno najvažnije reakcije termičkog raspada peroksida, jer se uklanjanjem tih tvari iz ulja mnogo poboljšava postojanost proizvoda prema

kvarenju. Zbog toga deodoriranje ulja traje duže i zahtijeva više direktne pare nego što je potrebno za destilaciju hlapljivih sastojaka.

Većinom se ulja deodoriraju na 180–220 °C, ali neka i na znatno višim temperaturama, npr. ulja u kojima se lako pojavljuje reverzija (sojino i repičino ulje) na 230 °C, pa i 240 °C, a ulja iz kojih treba ukloniti tragove pesticida, ili u kojima treba termički razoriti ostatke pigmenta (npr. palmino ulje), i na 270 °C. Tim je temperaturama prilagođeno i trajanje deodoriranja. Tako na 270 °C ono ne smije biti duže od 30 min. jer nastupaju vrlo štetne promjene ulja, npr. dimenzijacija triglicerida (njene su proizvodi opasni za zdravlje).

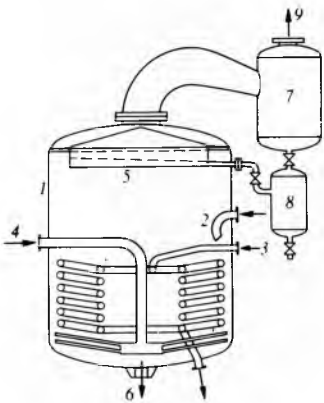
Zbog nužnosti kratkog trajanja općenito su visokotemperaturni procesi deodoriranja ostvarivi samo u kontinualnim izvedbama. Temperature šaržnih procesa deodoriranja općenito ne prelaze 200 °C. Za procese deodoriranja koji se vode ispod 190 °C zadovoljavaju čelične aparature. Inače su potrebne aparature od nerđajućeg čelika.

Tlakovi pod kojima se deodorira prilagođeni su temperaturama (i time trajanju) procesa. Što je temperatura procesa viša, to kontakt sa zrakom djeluje sve štetnije na ulje u prerađbi i time na kakvoću proizvoda, pa su potrebni sve niži tlakovi. Tako se visokotemperaturni, kontinualni procesi deodoriranja provode obično pod 0,5–0,8 kPa, a niskotemperaturni, šaržni obično pod 1,2–2,2 kPa.

Količina pare koja se ubrizgava za deodoriranje zavisi od temperature i tlaka procesa. Obično se troši u količinama unutar 5–15% od mase prerađenog ulja. U procesima koji se vode na višim temperaturama i pod nižim tlakovima troši se manje. Da ne bi djelovala hidrolitički i oksidativno, direktna para za deodoriranje mora biti suha i ne smije sadržavati kisika. Osim toga, brzina njena dovođenja ulju ne smije biti prevelika. Inače se previše povećavaju gubici raspršivanjem ulja.

Uz sve mjere za vrijeme deodoriranja nije moguće sasvim zaštititi ulje od oksidacijskog djelovanja, jer nije moguće sasvim isključiti prisutnost kisika i metala koji djeluju katalitički na te procese u ulju. Zbog toga se uljima u deodoratoru, prije deodoriranja i poslije završetka ubrizgavanja pare, obično dodaju male količine nekog inhibitora tih procesa, npr. $5 \cdot 10^{-3}\%$ koncentrirane otopine limunske kiseline.

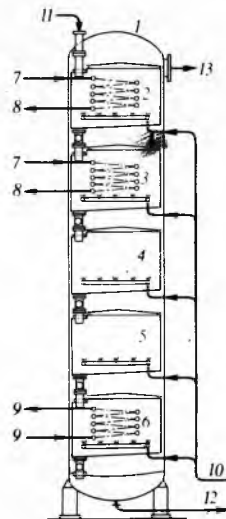
Još uvijek se mnogo deodorira šaržnim procesima. Za to potrebna aparatura sastoji se od deodoratora (sl. 36), pod njim smještenog hladnjaka, separatora ulja iz supara, te sustava za proizvodnju podtlaka i ukapljivanje supara. Postoji mnogo konstrukcija šaržnih deodoratora. One se najviše razlikuju jedna od druge sustavima agitacije i grijanja ulja, te sustavima ubrizgavanja direktne pare. Takvi se deodoratori grade za šarže od 5–25 t. Volumen im mora biti toliko velik da se samo dopola napune šaržom.



Sl. 36. Princip konstrukcije jednog od šaržnih deodoratora. 1 stijenka, 2 dovod ulja, 3 dovod indirektna pare, 4 dovod direktne pare, 5 hvatač kapljica, 6 ispuštanje ulja, 7 odvajanje ulja, 8 posuda za ispuštanje odvojenog ulja, 9 dovod ulja, 10 odvod ulja.

U pogonu se šaržni deodoratori stalno održavaju pod sniženim tlakom. Njihov radni ciklus počinje punjenjem, ponekad uz predgrijavanje proizvodom u hladnjaku. (Zato hladnjak mora imati poseban uređaj za izmjenu topline.) Zatim se dogrijeva na temperaturu procesa uz ubrizgavanje direktne pare. Tokom

deodoriranja uzimaju se iz deodoratora uzorci koji se ispituju da se odredi kraj procesa. Sigurnije se dobivaju proizvodi dobre kakvoće, kad se, po ocjeni da je proces završen, ulje ohladi u deodoratoru na ~90 °C (vodom kroz uređaj koji služi i za grijanje indirektnom parom), pa tek nakon toga ispusti u (također evakuirani) hladnjak, gdje se indirektno dohladi vodom na 30–40 °C. Za dobru izmjenu topline hladnjaci su opskrbljeni mješalima. Radni ciklus šaržnih deodoratora može trajati do 8 sati.



Sl. 37. Princip konstrukcije jednog od polukontinualnih deodoratora ulja. 1 toranj, 2 posuda za otplinjivanje i predgrijavanje, 3 posuda za dogrijavanje, 4 i 5 posude za deodoriranje, 6 posuda za hlađenje, 7 dovodi indirektna pare, 8 odvodi kondenzata, 9 dovod i odvod rashladne vode, 10 razvodnik direktne pare, 11 dovod ulja, 12 odvod ulja, 13 odisis sustava za proizvodnju podtlaka

Konstrukcije su postrojenja za kontinualno deodoriranje također brojne. Ako su namijenjena istodobnom otkiseljavanju, načelno se ne razlikuju od postrojenja na sl. 34. Inače su bez dijelova potrebnih za izdvajanje destilata. U kontinualne se procese deodoriranja ubrajaju i tzv. polukontinualni, koji se visoko cijene zbog toga što omogućuju dobivanje proizvoda najbolje kakvoće. Polukontinualni su deodoratori (sl. 37) zadržani tornjevi za rad pod vrlo malim tlakom, u kojima je pet otvorenih posuda smještenih jedna nad drugom, međusobno spojenih ispuštima sa zapornim organima. Nad posudama su odbojnice koji ograničuju raspršivanje ulja u toranj. Posude se ispraznjavaju i zatim pune jedna iz druge, osim najviše u koju se pri tome dovodi odmjerena masa otkiseljenog i deodoriranog ulja. Ohlađeno se deodorirano ulje najdonje posude ispušta u zatvorenu komoru na dnu tornja i odatle izvodi crpkom. Sav je taj transport automatiziran, a toranj se stalno održava pod vakuumom. U najgornjoj se posudi ulje otplinjuje i predgrijava na ~170 °C. U sljedećoj se dogrijava na temperaturu procesa (220–250 °C). Glavnina se deodoriranja odvija u srednjoj, a dovršava se u pretposljednjoj posudi. U najdonjoj se posudi ulje hladi na uobičajenu temperaturu s kojom se izvodi iz sustava za deodoriranje.

FRAKCIONIRANJE MASTI

Frakcioniranje masti može biti potrebno za već spomenute rafinacijske svrhe ili dobivanje masti sa svojstvima povoljnijim od svojstava sirovine.

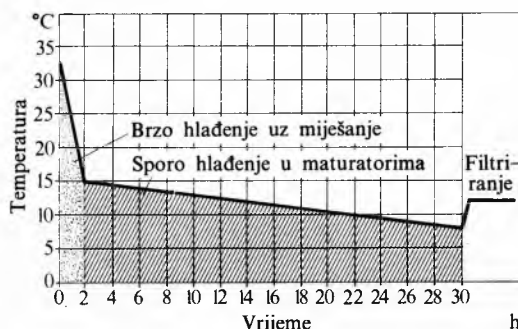
U industriji je izbor procesa za frakcioniranje masti uglavnom ograničen na procese temeljene na kristalizaciji i ekstrakciji. Uz postupke direktno iz sirovine, frakcioniranje masti na bazi kristalizacije obuhvaća i postupke kristalizacijom iz otopina i postupke kombinirane s emulgiranjem. U posljednje se vrijeme frakcioniranje (naročito kristalizacijsko) masti sve više upotrebljava u prerađbi zajedno s usmjerenom interesterifikacijom.

Frakcioniranje masti kristalizacijom direktno iz sirovine zapravo se upotrebljavalo već u postupku razdvajanja loja na stearin i olein isprešavanjem za potrebe proizvodnje margarina u prošlom stoljeću. Suvremenim se postupcima izvođenja tog i sličnih procesa postiže mnogo selektivnija kristalizacija

glicerida s visokim talištem i dobivaju se kristalizati s dovoljno velikim česticama da se dadu odvojiti filtracijom, pa je njihov učinak razdvajanja mnogo bolji.

Opći je princip pri tome brzo hlađenje ulja ili taline masti do temperatura za nekoliko stupnjeva viših od temperatura na početku kristalizacije, uz snažno miješanje, i zatim vrlo sporo hlađenje do završetka kristalizacije, uz vrlo oprezno miješanje ili bez miješanja, tako da nastane što manje klica kristalizacije i da se omogući njihov rast u što krupnije kristale.

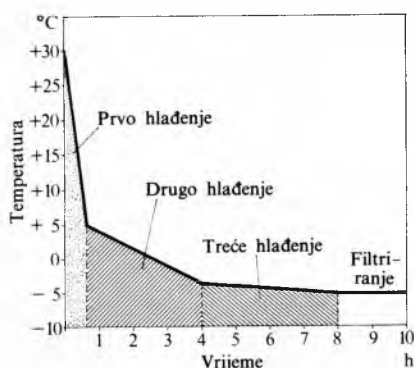
Tako se, npr., pri rafinacijskoj vinterizaciji ulja (sl. 38), koja se obično provodi prije deodoriranja, dekolorirano ulje za ~2 sata ohladi sa ~35 °C na ~15 °C u uspravljenom šaržnom hladnjaku opskrbljenom mješalom, pa se prenosi u tzv. *maturatore*, u kojima se za 24...36 sati ohladi na 7...8 °C, bez miješanja. Najprikladniji su maturatori prizmatičnog oblika s razmjerno malim površinama baza i velikim visinama, od kojih svaki ima volumen dovoljan za prihvata po jedne šarže prethlađenog ulja, smješteni u izoliranim prostorijama s dovoljno niskom termostatisanom temperaturom. Za filtriranje kristalizata najprikladniji su hladni filtri. Inače postoji opasnost od otapanja kristalizata.



Sl. 38. Krivulja hlađenja jedne od rafinacijskih vinterizacija ulja bez otapala

Preradbom loja analognim postupkom, na višim temperaturama, mogu se dobiti olein i stearin sa zadovoljavajućom razlikom tališta (~10 °C). Na sličan se način mogu demargarinirati i ulja bogata gliceridima zasićenih masnih kiselina ne samo u rafinacijske svrhe nego i za proizvodnju specijalnih masti za različite potrebe. Tako se, npr., kristalizati dobiveni sličnim postupcima demargariniranja palmina ulja upotrebljavaju kao nadomjestak za kakaov maslac jer imaju toj masti slična svojstva. Glavni je nedostatak postupaka frakcioniranja masti kristalizacijom direktno iz sirovine što ne omogućuju dovoljno selektivno razdvajanje čvrstih od kapljevitih glicerida za neke svrhe.

Frakcioniranje masti kristalizacijom iz otopine omogućuje postizanje u tom pogledu boljih rezultata. Tako se, npr., rafinacijskom vinterizacijom ulja u otopini u heksanu uz oštrije razdvajanje postižu i znatno veći iscrpci ulja, a hlađenje se (sl. 39) može skratiti na 8 sati. (Obično se provodi kontinu-



Sl. 39. Krivulja hlađenja pri jednoj od rafinacijskih vinterizacija ulja iz otopine u heksanu

alno u bateriji od tri serijski spojena aparata.) Osim heksana, za te se procese upotrebljavaju i druga otapala u kojima se lakše otapaju nezasićeni nego zasićeni gliceridi, npr. aceton, metanol. Iz otopine se palmina ulja u acetonu, npr., mogu razmjerno lako izdvojiti gliceridi s praktički samo jednom dvostrukom vezom, sa ~40% 1,3-dipalmito-2-oleina.

Glavni su nedostaci frakcioniranja masti kristalizacijom iz otopine složenost postupka (otapanje masti, destilacija otapala iz proizvoda), pa zbog toga i skuplja postrojenja i veći troškovi proizvodnje nego u postupcima direktno iz sirovine. Zbog toga se primjena tih postupaka isplati uglavnom samo u proizvodnji specijalnih proizvoda.

Frakcioniranje masti kristalizacijom kombiniranom s emulgiranjem omogućuje i odvajanje kristalizata od sitnih kristala iz sirovine. Zbog toga se kristalizacija u tim procesima može izvesti brže i jednostavnije. Za emulgiranje se obično upotrebljavaju otopine surfaktanata kao što su natrij-laurilsulfat, natrij-decilsulfat i nekih elektrolita, npr. magnezij-sulfata, u vodi. Suspenzija se kristalizata u ulju miješa s otopinom emulgatora. Pri tom kristalizat prelazi u vodenu fazu. Nakon toga se njegova suspenzija u vodenoj fazi odvoji iz ulja centrifugiranjem. Frakcija se s višim talištem izluči iz suspenzije grijanjem, pa se odvoji također centrifugiranjem. Otopina se emulgatora vraća u proces.

Osim šaržnih postupaka, za izvođenje su tog procesa u posljednje vrijeme izrađeni i kontinualni (npr. proces Lipofrac, tvrtke Alfa-Laval), prikladni i za rafinacijsko vinteriziranje i za proizvodnju pojedinih frakcija prirodnih masti (npr. ulja palme).

Frakcioniranje masti selektivnom ekstrakcijom upotrebljava se ne samo za proizvodnju frakcija masti različitih zasićenosti već i za stanovite rafinacijske svrhe, npr. neke dekoloracijske procese, pa i procese otkiseljavanja, te dobivanje koncentrata nekih sastojaka ulja (npr. vitamina).

Od tih su procesa za preradb masti u prehrambene svrhe danas već dosta važni postupci ekstrakcijom kapljevitim propanom. Zbog toga što je propan u običnim uvjetima plin (kritična mu je temperatura 97 °C), oni se nužno izvode pod tlakom (~3 MPa). Selektivno se djelovanje propana kao otapala u tim procesima sastoji u tome što lakše otapa zasićene sastojke masti, i to tim lakše što su im manje molekulske mase, te što topljivost različitih sastojaka masti u njemu različito opada s rastom temperature.

Frakcioniranje se selektivnom ekstrakcijom s kapljevitim propanom dosta upotrebljava za dekoloriranje loja. Pri tome se loj i propan (10...20 volumnih dijelova propana po svakom volumnom dijelu loja) tlače u ekstrakcijsku kolonu s kontinualnim kontaktom faza (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 542). Temperatura je u koloni podešena tako da ~98% tvari loja ostane otopljeno te se odvodi s vrha kolone kao miscela rafinata, a sa dna frakcija koja uglavnom sadrži obojene sastojke i služi, kao ostatak. (Obično je temperatura u koloni 66...82 °C.)

Među procesima otkiseljavanja ulja u različitim miscelama neutralizacijom alkalijama upotrebljavaju se i oni u kojima su miscela propanske. Glavna je prednost tih procesa vrlo lako odvajanje sapunice od miscela i pri tome vrlo mali gubici neutralnog ulja. Tim se procesima mogu otkiseljavati ulja s velikim sadržajem SMK. Istodobno se s otkiseljavanjem tim procesima postiže i znatan dekolorantni učinak.

Selektivno se djelovanje furfurala kao otapala za frakcioniranje masti ekstrakcijom uglavnom sastoji u tome što lakše otapa nezasićene sastojke ulja. Već prema temperaturi procesa, upotrebljava se kao samostalno selektivno otapalo ili zajedno s nekim nepolarnim otapalom (obično benzinom). Najviše se frakcioniraju furfuralom soja i lanena ulja radi proizvodnje sušivih ulja visoke kakvoće.

PRERADBA MASTI KEMIJSKIM PROMJENAMA GLICERIDA

U preradbi masti kemijskim promjenama triglicerida za prehrambene svrhe još je uvijek najvažnija preradba hidrogenacijom. U posljednje vrijeme u tom području sve više raste

značenje interesterifikacije (u užem smislu). Interesterifikacijom se u širem smislu i ostalim procesima preradbe kemijskim promjenama triglicerida proizvode pretežno tehnički proizvodi.

Preradba masti interesterifikacijom u užem smislu obuhvaća danas mnoštvo procesa kako jednofazne tako i usmjerene interesterifikacije.

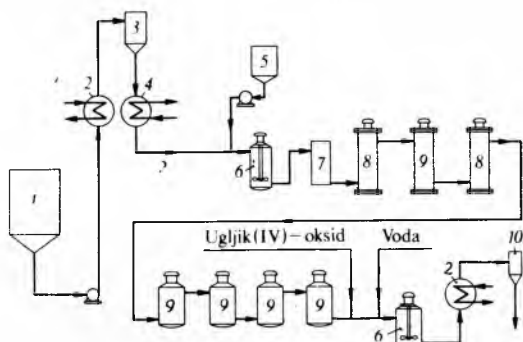
Općenito su to katalitički procesi. Za katalizatore se najviše upotrebljavaju natrij, natrij-metoksid i natrij-etoksid, obično u koncentracijama od 0,1–0,3%. Budući da su ti katalizatori vrlo osjetljivi prema kiselinama i vodi, masti koje treba preraditi moraju biti dobro otkiseljene (sadržaj im SMK mora biti manji od 0,1%) i osušene. Najprikladniji način dodavanja tih katalizatora jest u suspenziji u proizvodu. Po završenju se interesterifikaciji katalizator razara vodom (ili još i nekim drugim sredstvom). Time nastala sapunica uklanja se ispiranjem a zatim dekoloriranjem. Kad je katalizator neki alkoksid, pri interesterifikaciji nastaju i monoesteri masnih kiselina, koji se moraju ukloniti iz proizvoda deodoriranjem.

Za procese su *jednofazne interesterifikacije* potrebne više temperature (80–100 °C). Međutim, procesi se usmjerene interesterifikacije odvijaju na nižim temperaturama. Najprikladniji su u tu svrhu procesi na temperaturama kristalizacije zasićenih triglicerida, jer time oni napuštaju reakcijsku zonu, što omogućuje održavanje brzine procesa dovoljno velikom za postizanje zadovoljavajućih tehnološko-ekonomskih rezultata.

Jednofazna se interesterifikacija izvodi kako šaržnim tako i kontinualnim postupcima. Kontinualnim se postupcima jednofazne interesterifikacije oplemenjuju velike količine svinjske masti i od nje hidrogeniranjem dobivenih proizvoda, najviše u SAD. Time se eliminira sklonost tih masti kristalizaciji u grube kristale (izrazita je čak i pri brzom hlađenju), što je velika smetnja u njihovoj industrijskoj primjeni. Jednofaznom se esterifikacijom tih masti dobivaju proizvodi sa sitnozrnatom strukturom i prikladnim plasticitetom za proizvodnju margarina i šortninga (shorteniinga).

Procesi se *usmjerene interesterifikacije* upotrebljavaju za proizvodnju plastičnih masti iz ulja kojima UMK sadrže mnogo zasićenih masnih kiselina, kao što su npr. pamukovo, arašidovo ulje bez hidrogeniranja ili za miješanje s nekom čvršćom mašću. Slični se proizvodi dobivaju i usmjerenom interesterifikacijom smjesa masti koje sadrže razmjerno mnogo masti srednje konzistencije, npr. palmina ulja ili loja. Također se usmjerenom interesterifikacijom sve više preraduju masti prije frakcioniranja radi proizvodnje specijalnih masti, kao što su npr. sušive i nesušive frakcije od ribljih ulja.

Prije preradbe usmjerenom interesterifikacijom (sl. 40) mast se mora ohladiti. Za dovršenje te interesterifikacije potrebno je dovoljno dugo zadržavanje masti u aparaturi da iskristaliziraju zasićeni trigliceridi u mjeri predviđenoj željenom ravnotežom procesa. Nakon toga se katalizator razori ugljik(IV)-oksidom i vodom, proizvod se ugrije da se otopi kristalizat i otplini, pa se odvodi na dalju preradbu (čišćenje i ako je namijenjen dobivanju zasićenih i nezasićenih sastojaka, frakcioniranje).



Sl. 40. Principijelna shema procesa jedne od usmjerenih interesterifikacija. 1 rezervoar za zalihu sirovine, 2 predgrijač, 3 sušionik, 4 hladnjak, 5 spremnik suspenzije katalizatora, 6 miješalica, 7 prihvatna posuda, 8 hladionice, 9 kristalizatori, 10 otplinjivač

Preradba masti acidolizom ima neko značenje u proizvodnji plastifikatora. To su proizvodi koji se dobivaju zamjenom acila masnih kiselina u trigliceridima masti (najčešće kokosova ulja) acilima niskomolekularnih karboksilnih kiselina, najviše octene, ponekad mravlje ili propionske kiseline. Proizvodi acidolize kokosova ulja octenom kiselinom, poznati pod nazivom *acetomasti*, najviše se upotrebljavaju za plastificiranje nitroceluloze. Dobivaju se grijanjem ulja s octenom kiselinom na 150–170 °C u prisutnosti nekog katalizatora, npr. sumporne kiseline. Višak se kiselina na kraju esterificira glicerolom. Glavni sastojci acetomasti jesu laurodiacetin i miristodiacetin.

Iako teže, izvodljiva je i acidoliza pri kojoj se acili s kraćim lancima u trigliceridima zamjenjuju acilima s dužim lancima. Takvim se postupcima proizvode neki nadomjesci za kakaov maslac. Sirovine za to obično su kokosovo ulje i masne kiseline pamukova ili palmina ulja. Proces je izvodljiv šaržno i bez katalizatora na 260–300 °C, ali djelotvorniji su kontinualni katalitički postupci njegova izvođenja uz kontinualno uklanjanje oslobođenih niskomolekularnih masnih kiselina (s lancima od 6–10 atoma ugljika u molekuli) destilacijom. Upotrebljavaju se kiseli i alkalični katalizatori, a proces se vodi u uvjetima destilacije niskomolekularnih kiselina pod vrlo sniženim tlakom i na temperaturama na kojima je pri tome tlak para tih kiselina dovoljno visok.

Preradba masti alkoholizom mnogo je važnija. Obuhvaća mnoštvo različitih procesa. Jednoj je skupini tih postupaka svrha proizvodnja monoestera, drugoj proizvodnja parcijalnih estera poliola, trećoj proizvodnja monoglicerida i diglicerida.

Katalitički su procesi iz prve od tih triju skupina, s niskomolekularnim alkoholima, lako izvodljivi i na nižim temperaturama. Ozbiljnije smetnje u tim procesima najviše uzrokuje prisutnost vode i većih količina negliceridskih sastojaka masti u reakcijskom sustavu. Zbog toga sirovina mora biti suha, čista i dobro otkiseljena, a alkohol anhidriran. (U tim procesima potrebna je neutralnost masti, jer, za razliku od reakcija glicerida s alkoholima, reakcijama SMK s alkoholima nastaje i voda.)

Najčešće se za alkoholizu radi *proizvodnje monoestera* upotrebljava 99,7% metanol u kojemu je otopljeno 0,1–0,5% natrij-hidroksida. Potrebna je količina te smjese za 20–60% veća od stehiometrijske, već prema postupku. U običnom šaržnom postupku ta se otopina miješa s mašću ugrijanom na ~80 °C nekoliko minuta, pa se smjesa prepusti odvajanju težeg sloja glicerola. Ravnoteža se procesa uspostavlja za ~1 h. Šaržni se postupak te alkoholize može mnogo poboljšati višestepenom izvedbom, uz međustepeno uklanjanje glicerola iz reakcijskog sustava. Tako je na npr. u trostepenom šaržnom postupku dovoljan minimalan višak metanola, proces se kompletira do ~98%, a odvaja se ~90% glicerola od stehiometrijske količine u praktički bezvodnom stanju. Prisutnost vode u reakcijskom sustavu osjetno smanjuje iscrpak toga važnoga sporednog proizvoda i usporava odvijanje procesa. Glavni su sastojci gornjega, lakšeg sloja, metil-esteri masnih kiselina. Osim toga, taj sloj sadrži još i metanol i natrijhidroksid koji nisu reagirali, ostatak glicerola i vrlo malo sapuna. Ti se sastojci uklanjaju ispiranjem. Iz ispiraka se mogu rekuperirati i metanol i ostaci glicerola.

U posljednje je vrijeme alkoholiza masti niskomolekularnim alkoholima sve važnija za industriju, jer su njeni proizvodi, naročito metilni i etilni esteri masnih kiselina, sirovine za dobivanje mnoštva važnih proizvoda, npr. bezvodnih sapuna (u kontinualnim postupcima), masnih kiselina. Izgleda da je proizvodnja masnih kiselina metanolizom, frakcioniranjem njenih proizvoda i zatim cijepanjem frakcija često tehnološko-ekonomski mnogo povoljnija od ostalih procesa proizvodnje masnih kiselina. Prvo, zbog toga što su metilni esteri masnih kiselina vrlo fluidni, razmjerno postojani, neagresivni i imaju razmjerno niska vrelišta, a drugo, zbog toga što je za njihovu proizvodnju dovoljna jednostavna aparatura od jeftinih konstrukcijskih materijala, te što je njihovo razdvajanje rektifikacijom djelotvornije.

Alkoholizom se masti *poliolima* najviše dobivaju poluproizvodi za dalju preradbu u alkidne smole. Najčešće su to

smjese parcijalnih estera UMK lanenog ili soja ulja i pentaeritritola. Rjeđe se slični proizvodi dobivaju acidolizom poliolima kao što su manitol, sorbitol, metilglukozidi, etilglukozidi, poligliceroli.

Za alkoholizu masti pentaeritritolom služe katalitički procesi. Ipak su pri tom potrebne razmjerno visoke temperature (200...250 °C) i kontinualno uklanjanje oslobođenog glicerola destilacijom, zbog čega se procesi vode pod sniženim tlakovima (5...40 kPa aps). Zbog nepostojanosti pentaeritritola na tim temperaturama (lako karbonizira) on ne smije biti prisutan u reakcijskom sustavu u višku ni u kojoj fazi procesa, a za katalizatore se biraju tvari koje mnogo ubrzavaju reakciju. Jedna je od takvih kalcij-naftenat.

Alkoholiza masti glicerolom (gliceroliza) vrlo se mnogo upotrebljava za proizvodnju smjesa *monoglicerida* i *diglicerida* kao najvažnijih poluproizvoda u dobivanju alkidnih smola. Osim toga, proizvodi su glicerolize masti važni emulgatori za prehrambenu industriju, topljivi u mastima, a i važne sirovine za proizvodnju detergenata. Budući da su brzine glicerolize dovoljno velike tek na 260...290 °C, industrijski su procesi dobivanja svih tih proizvoda katalitički. Katalizatori su alkalični. Najčešće su to natrij-hidroksid, natrij-metoksid. Već prema vrsti masti koja se prerađuje, za katalitičku su glicerolizu masti potrebne temperature unutar 200...250 °C.

Ipak, gliceroliza je masti izvodljiva samo parcijalno. Jedan je od glavnih razloga tome i slaba topljivost glicerola u masnoj fazi reakcijskog sustava. Upotrebom velikih količina katalizatora, s kojima nastaju velike količine sapuna, može se poboljšati kontakt glicerola i masne faze toliko da se dobiju proizvodi u kojima je u prosjeku po molekuli 1,2 acila, što odgovara sadržaju monoglicerida unutar 79...82%. Međutim, tehnički proizvodi glicerolize obično sadrže 50...60% monoglicerida i 30...45% diglicerida.

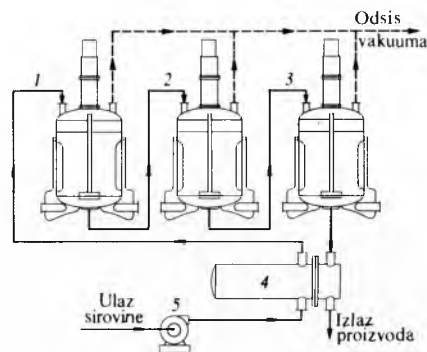
Već prema sastavu proizvoda koji se želi dobiti, za reakciju se upotrebljava 25...40% glicerola računato na masu masti, a proces traje više od 1 h. (Nakon 4 h uspostavlja se ravnoteža.) Obično se proces vodi u inertnoj atmosferi, jer se inače dobivaju dosta oksidirani proizvodi. Za prehrambene se svrhe iz tih proizvoda mora ukloniti glicerol koji nije reagirao, katalizator i sapun, pa se peru. Zbog velike sklonosti tih proizvoda emulgiraju, za pranje se upotrebljavaju koncentrirane otopine soli, obično natrij-klorida, ali i tada mogu nastupiti poteškoće. Često se višak glicerola uklanja iz tih proizvoda i strippingom.

Preradb sušivih ulja polimerizacijom najviše se upotrebljava za proizvodnju djelomično polimeriziranih komponenata veziva naliča pod uvjetima koji isključuju neke neželjene rezultate kompletnog sušenja filmova naliča na zraku, ali često i za dobivanje proizvoda kojima su važnija druga svojstva.

Tako se termičkom polimerizacijom sušivih ulja, najviše drvnog, lanenog i ribljeg, dobivaju tzv. *ugušćena ulja* koja sušenjem na zraku stvaraju filmove s mnogo manje oksiskupina i karboksilnih skupina nego u filmovima od neugušćenih ulja, pa su manje osjetljiva na agresivno djelovanje iz okoline, posebno vlage i alkalija. (Osim toga, takvom se polimerizacijom ribljih ulja mnogo poboljšava njihov vonj. Vrlo se često proces kombinira i kopolimerizacijom, npr. stirenom, anhidridom maleinske kiseline, da se dobiju tzv. *stirilizirana*, odnosno *maleinizirana ugušćena ulja* specijalne, visoke kakvoće.) Tzv. *puhana ulja* proizvode se, pak, oksidacijskom polimerizacijom, jer prisutnost brojnih skupina, koje su proizvodi oksidacije, u njima nije važna ili je čak poželjna. To su djelomično oksidativno polimerizirana ulja od kojih se traži površinska aktivnost da se mogu upotrijebiti za poboljšanje kontakta pigmenta i punila s kapljevitim sastojcima naliča, upotrebljivost za impregniranje u proizvodnji tekstila nepropusnog za vodu, kože, specijalnih vlakana, litografskih lakova.

Termički se ugušćena ulja proizvode grijanjem na 280...320 °C uz miješanje, pod vrlo sniženim tlakovima (sl. 41) ili u inertnoj atmosferi, npr. propuhavanjem ugljik(IV)-oksidom, dušikom. Za dobivanje proizvoda svjetlijih boja, potrebnih za proizvodnju kvalitetnih naliča, aparatura mora biti od nerđajućih čelika. Najbolji je način grijanja reaktora za tu polime-

rizaciju kondenzacijom para nekog prenosioca topline na visokim temperaturama, npr. dauterma (dowtherma), u plaštevima, jer spiralna grijala zaronjena u ulje ometaju potrebnu cirkulaciju. Osim toga, takav sustav omogućuje brzo hlađenje (talinom prenosioca topline) u čestim slučajevima naglog rasta temperature ulja, koje može biti uzrok želanju. Termičkom razgradnjom pri toj polimerizaciji ulja nastaje do 10% hlapljivih proizvoda (računato na masu sirovine), što je gubitak.



Sl. 41. Princip jedne od termičkih polimerizacija sušivog ulja. 1, 2, 3 reaktori za prvi, drugi i treći stupanj ugušćivanja, 4 izmjenjivač topline, 5 crpka

Puhana se ulja proizvode u jednostavnim, otvorenim kotlovima opskrbljenim uređajima za dovođenje zraka na dno i mješalima. Proces se vodi na 100...150 °C, uz stalno polagano propuhavanje zrakom ili kisikom. Ponekad se proces ubrzava katalitičkim djelovanjem različitih sapuna.

Preradba ulja sulfatiranjem obuhvaća mnogo procesa proizvodnje sredstava koja se u praksi pogrešno nazivaju sulfoniranim uljima. Točnije je nazivati ih *sulfatiranim uljima*, jer se proizvode djelovanjem koncentrirane sumporne kiseline na ulja, pri čemu se na dvostrukim vezama acila triglicerida uglavnom odvija reakcija (12), a reakcija (13) samo u maloj mjeri. U proizvodnji sulfatiranih ulja iz sirovina kao što je ricinusovo ulje ili druga ulja kojima UMK sadrže znatne količine oksimasnih kiselina vrlo su važne još i reakcije oksiskupine sa sumpornom kiselinom, s jednakim rezultatom kao što ga imaju i reakcije sumporne kiseline s dvostrukim vezama, osim što pri tome nastaje još i voda.

Sulfatirana su ulja najstarija površinski aktivna sredstva. Upotrebljavaju se u tekstilnoj industriji i u proizvodnji kože ~150 godina, kao jeftina sredstva za kvašenje, deflokulaciju, emulgiranje, mašćenje, kao pomagala pri bojenju itd.

Pri sulfatiranju ulja odvija se još i mnoštvo sporednih procesa, pa su sulfatirana ulja vrlo složene smjese. Najbolja su sulfatirana ulja od sirovina koje se daju brzo sulfatirati do željenog stupnja. Budući da su reakcije esterifikacije oksiskupina znatno brže od reakcije dvostrukih veza sa sumpornom kiselinom, najkvalitetnije je sulfatirano ricinusovo ulje, poznato kao tursko crveno ulje. Najviše se sulfatira riblje ulje, mnogo i pamukovo, kukuruzno i sojino ulje, a u krajevima bogatim maslinama i sulfurno ulje.

Stupanj do kojega treba sulfatirati ulja zavisi od svojstva koja se traže od proizvoda. Tako se za neke potrebe tekstilne industrije traže visoko sulfatirana ulja koja stvaraju bistré otopine u vodi, a za mašćenje kože nisko sulfatirana ulja koja se samo emulgiraju s vodom.

Procesi povećanja nezasićenosti ulja dosta su brojni. Tako je, npr., to moguće postići oksidacijom ili halogeniranjem ulja, pa dehidratacijom oksidiranih, odnosno dehidrohalogenacijom halogeniranih ulja. Međutim, poteškoće pri oksidaciji i halogeniranju, te u dehidrohalogeniranju i smetnje koje uzrokuju sporedne reakcije u tim procesima još uvijek nisu svladane dovoljno da bi omogućile njihovu širu primjenu u industriji. Jediní proces povećavanja nezasićenosti ulja koji je danas racionalno izvodljiv u industriji jest dehidratacijom ricinusova ulja. Time se dobivaju proizvodi poznati pod nazivima kao što

su dienol i ricinensko ulje, kojima gliceridi imaju dienske acile, s mnogo konjugiranih dvostrukih veza. Zbog toga ta ulja imaju sušiva svojstva poput drvnog ulja. (Povećavanje nezasićenosti ulja direktnom dehidrogenacijom zasad nema izgleda za industrijsku primjenu.)

Katalitička se dehidratacija ricinusova ulja, pri kojoj se uz reakciju (14) odvijaju reakcije nastajanja izoliranih dvostrukih veza, izvodi na 230–270 °C ili šaržno, u zatvorenim mišalicama, ili kontinualnim postupcima, dakako u oba slučaja pod sniženim tlakom. Osim toga, ricinenska se ulja mogu proizvoditi i esterifikacijom oks-skupine karboksilnim kiselinama, najprikladnije acetiliranjem, i termičkom razgradnjom esterificiranog proizvoda. (Za termičku razgradnju acetiliranog ulja preporuča se kratko izlaganje ulja temperaturama unutar 320–340 °C.)

Preradba masti izomerizacijom obuhvaća procese i za cis-trans-pregradnju i za konjugiranje dvostrukih veza acila glicerida.

Izomerizacija sušivih ulja, kao što su laneno, riblje i polusušivih kao što je sojino, u proizvode do 50% konjugiranih dienskih, trienskih i polienskih acila u gliceridima moguća je na 200–230 °C u prisutnosti viška otopine alkalija i zbog toga pod tlakovima vodene pare koji odgovaraju tim temperaturama. Nakon toga nastala se sapunica mora cijepati kiselinom, a time oslobođene masne kiseline esterificirati glicerolom. Međutim, usprkos velikom stupnju konjugacije, sušivost je tih proizvoda u usporedbi sa sušivošću prirodnih ulja s mnogobrojnim konjugiranim dvostrukim vezama u gliceridima slaba. Razlog je u tome što tim postupkom stvoreni konjugirani izomeri nemaju svojstva prirodnih izomera. Tako je npr. u uljima konjugiranim na taj način utvrđena prisutnost acila 10:11, 12:13, 14:15-oktadekatrienske kiseline koja se suši četvrtinom brzine sušenja prirodne 9:10, 11:12, 13:14-oktadekatrienske (oleostearinske) kiseline, acili koje se nalaze u gliceridima drvnog ulja. Zbog toga i zbog skupog procesa dobivanja proizvodi izomerizacije, radi povećanja nezasićenosti ulja, proizvode se uglavnom samo kad vlada nestašica drvnog ulja.

Međutim, izomerizacija masti radi pregradnje cis-izomera nezasićenih acila glicerida prirodnih masti u trans-izomere u posljednje vrijeme postaje sve važnija. Razlog je tome što su tališta tih trans-izomera viša i što su oni postojaniji prema oksidaciji, a procesi su cis-trans-izomerizacije jednostavni, što omogućuje da se na jeftin način dobiju masti koje često mogu zamijeniti proizvode hidrogenacije.

LIT.: A. E. Bailey, Cottonseed and cottonseed products. Interscience publishers, Inc., New York 1948. — K. S. Markley, Soybeans and Soybean products. Interscience publishers, Inc., New York 1950/1951. — E. W. Eckey, Vegetable fats and oils. Reinhold Publ. Comp., New York 1954. — J. Devine, P. N. Williams, The chemistry and technology of edible oils and fats. Pergamon press, Oxford 1961. — R. Lude, Die Raffination von Fetten und fetten Ölen. Th. Steinkopff, Leipzig 1962. — A. J. C. Anderson, Refining of Oils and fats for edible purposes. Pergamon press, London 1962. — M. Rac, Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd 1964. — H. P. Kaufmann, Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte. Aschendorffsche Verlagsbuchhandlung, Münster 1956/1965. — M. E. Stansby, Fish oils, their chemistry, technology, stability, nutritional properties and uses. The Avi publishing Co. Inc., Westport, Connecticut 1967. — E. Bernardini, Tecnologia olearia. Casa editrice «Technologie» S.R.L., Roma 1971. — D. Svern, Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Nakladni zavod Znanje, Zagreb 1972. — L. A. Appelquist, R. Ohlson, Rapeseed. Elsevier, Amsterdam 1972.

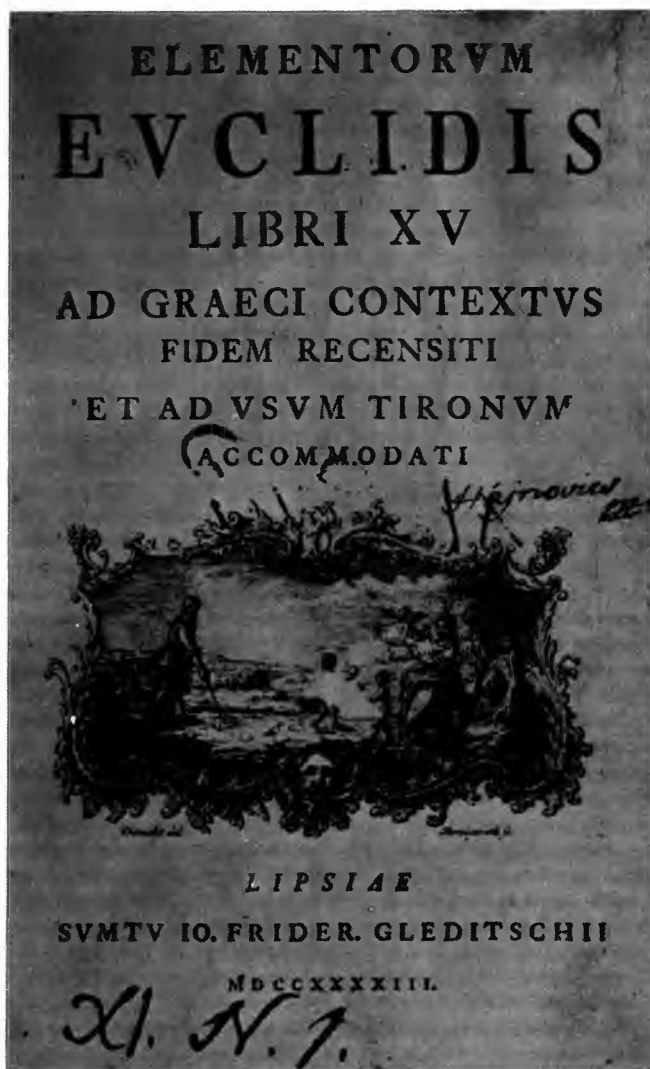
Ž. Viličić

MATEMATIKA, povijesni razvoj. Počeci matematike sežu već u prapovijest, ali su u to doba matematička znanja bila konkretna, bez ikakve apstrakcije. Matematička su znanja čak i u prvim civilizacijama proizlazila iz iskustva, pa su i tada bila uvijek na razini konkretnog, bez uopćavanja. Ti su narodi u rješavanju matematičkih problema radili ono isto što i onda kad su pokušavali upotrijebiti polugu za podizanje tereta. Oni su naime postupak izračunavanja ponavljali sve dotle dok nisu pogodili rezultat, a tada je takav zgodan postupak postao radno pravilo pomoću kojeg se taj račun mogao ponoviti u drugoj jednakoj situaciji.

ANTIČKA MATEMATIKA

Dok su Egipćani i Babilonci u matematici vidjeli samo mnoštvo nepovezanih činjenica, mnoštvo podataka kojima nisu ni pokušali tražiti uzročnu vezu, stari su Grci u tom mnoštvu pokušali razlikovati sličnosti, apstrahirati ih iz njihova okvira i generalizirati ih, deducirajući odatle druge odnose u skladu s novim iskustvima. Prvi pokušaj takve apstrakcije nalazi se kod *Talesa* (rođen 624), ali je i kod njega još uvijek velika konfuzija između apstraktnog i konkretnog, između racionalne koncepcije i empirijskog opisa. Potpunu apstrakciju matematičkih pojmova postigli su Pitagorejci, pa su oni imali predodžbu općeg pravokutnika kao predstavnika svih pojedinačnih pravokutnika. Oni su došli i do potpune apstrakcije broja, ali su brojem smatrali samo cijele pozitivne brojeve. Za njih je svaki broj bio skup jedinica.

Pitagorejci su zamišljali da postoji identifikacija između geometrijskih i aritmetičkih objekata. Tako su točku nazivali jedan, crtu dva, i tako dalje, a smatrali su da je crta sastavljena od protežnih točaka ili jedinica. Takvom se gledištu suprotstavilo otkriće nesumjerljivosti. *Platon* (oko 428–348/347) također je mislio da se crta sastoji od nedjeljivih dijelova. *Aristotel* (384–322/321) naprotiv je mislio da je bit neprekinutosti crte ili bilo čega drugoga u tome što dijelovi koji se nastavljaju neposredno jedni na druge imaju zajedničku granicu. Da bi riješio teškoće s nesumjerljivošću, *Aristotel* je razdvojio aritmetiku i geometriju, pa su aritmetički objekti imali sasvim drugačija svojstva od geometrijskih. Aritmetički se objekti nisu



Sl. 1. Euklidovo djelo *Elementi*, prvo matematičko djelo koje sustavno prikazuje cjelokupnu matematiku svoga doba i koje je ostalo temeljno matematičko djelo tijekom dvije tisuće godina