

Elaborat tehničko-tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju ekstrakata primjenom superkritičnog CO2

Škarica, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:842966>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2022.

Iva Škarica

**ELABORAT TEHNIČKO-
TEHNOLOŠKOG RJEŠENJA
POGONA ZA PROIZVODNJU
EKSTRAKATA PRIMJENOM
SUPERKRITIČNOG CO₂**

Rad je izrađen u Kabinetu za tehnološko projektiranje na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Balbino.



Ovaj rad je izrađen u Kabinetu za tehnološko projektiranje Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u okviru projekta „Bioaktivne molekule ljekovitog bilja kao prirodni antioksidansi, mikrobiocidi i konzervansi“ (KK.01.1.1.04.0093), koji je sufinanciran sredstvima Europske unije iz Europskog fonda za regionalni razvoj - Program: Ulaganje u znanost i inovacije; Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014. - 2020.



ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sandri Balbino na suradnji, nesebičnoj pomoći i izdvojenom vremenu tijekom izrade diplomskog rada. Hvala Vam na razumijevanju i susretljivosti te svim stručnim i životnim savjetima, uistinu ste uljepšali moje studentske dane i bio mi je užitak surađivati s Vama.

Hvala svim prijateljima koji su bili velika podrška tijekom mog studija te su ga učinili nezaboravnim. Hvala vam za svaki osmijeh, razgovor, druženja, kao i za svaku utjehu i bodrenje na mom životnom putu.

Najviše zahvaljujem cijeloj svojoj obitelji, a osobito roditeljima i sestri, koji su bili uz mene od prvog dana mog obrazovanja i oduvijek su vjerovali u moj uspjeh. Hvala vam za bezuvjetnu ljubav, podršku i razumijevanje, kao i za svaku utjehu kada je bilo najteže. Zahvaljujući vama danas sam ovo što jesam.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Kabinet za tehnološko projektiranje

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

ELABORAT TEHNIČKO-TEHNOLOŠKOG RJEŠENJA POGONA ZA PROIZVODNJU EKSTRAKATA PRIMJENOM SUPERKRITIČNOG CO₂

*Iva Škarica, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058209099*

Sažetak: Republika Hrvatska, osobito Dalmacija, podneblje je karakterizirano idealnim klimatskim uvjetima za uzgoj ljekovitog bilja. Sjemenke komorača, plodovi mirte te plodovi pasjeg trna aromatične su biljke bogate bioaktivnim fitokemikalijama koje posjeduju iznimna ljekovita svojstva. Procesi sa superkritičnim fluidima su održivi, ekološki prihvatljivi, isplativi te pružaju mogućnost dobivanja novih proizvoda s posebnim svojstvima. Cilj rada bio je izraditi Elaborat tehničko-tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju ekstrakata primjenom superkritičnih fluida po važećim zakonskim i higijenskim standardima koji će omogućiti proizvodnju visokokvalitetnih superkritičnih ekstrakata (CO₂ apsoluta i eteričnih ulja). Odabrana je Zadarska županija kao lokacija za izgradnju proizvodnog pogona, opisani su tehnološki procesi proizvodnje, izračunate su materijalna i energetska bilanca te su navedeni potrebni uređaji i oprema. Tlocrt pogona prikazan je grafički.

Ključne riječi: *elaborat tehničko-tehnološkog rješenja, proizvodni pogon, superkritični CO₂, superkritični ekstrakti*

Rad sadrži: 66 stranica, 24 slike, 7 tablica, 101 literaturni navod, 1 prilog

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Sandra Balbino

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Verica Dragović-Uzelac (predsjednik)
2. prof. dr. sc. Sandra Balbino (mentor)
3. doc. dr. sc. Maja Repajić (član)
4. izv. prof. dr. sc. Klara Kraljić (zamjenski član)

Datum obrane: 27. lipnja 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Section for Food Plant Design

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Engineering

TIT STUDY OF TECHNICAL-TECHNOLOGICAL SOLUTION OF DRIVE FOR PRODUCING SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTS

Iva Škarica, univ. bacc. ing. techn. aliment
0058209099

Abstract: The Republic of Croatia, particularly Dalmatia, offers a climate that is perfect for the growth of medicinal plants. Aromatic plants rich in bioactive phytochemicals, such as fennel seeds, myrtle fruits, and sea buckthorn fruits, offer outstanding therapeutic potential. Processes involving supercritical fluids are long-lasting, ecologically benign, and cost-effective, and they allow the creation of novel products with unique features. The purpose of this work was to prepare The Study of Technical-Technological Solution of Drive for creating Supercritical CO₂ in accordance with applicable legal and sanitary norms, so that high-quality supercritical extracts could be produced (CO₂ absolutes and essential oils). The location for the production facility was chosen in Zadar County, the technological processes of production were detailed, the material and energy balance were calculated, and the necessary devices and equipment were identified. The plant's floor design is presented graphically.

Keywords: *elaborate of technical-technological solution, production plant, supercritical CO₂, supercritical extracts*

Thesis contains: 66 pages, 24 figures, 7 tables, 101 references, 1 supplement

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) form is deposited in: The Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: Sandra Balbino, PhD, Full professor

Reviewers:

1. Verica Dragović – Uzelac, PhD, Full professor
2. Sandra Balbino, PhD, Full professor
3. Maja Repajić, PhD, Assistant professor
4. Klara Kraljić, PhD, Associate professor (substitute)

Thesis defended: June 27th, 2022

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. TEHNOLOŠKO PROJEKTIRANJE.....	2
2.1.1. Faze tehnološkog projektiranja.....	2
2.1.2. Zakonska regulativa	4
2.1.3. Karakteristike projektiranja u prehrambenoj industriji.....	5
2.1.4. Higijena i sanitacija postrojenja.....	7
2.2. PROJEKTIRANJE POGONA ZA EKSTRAKCIJU SUPERKRITIČNIM UGLJIKOVIM DIOKSIDOM.....	9
2.2.1. Ekstrakcija superkritičnim fluidima.....	9
2.2.2. Ekstrakcija superkritičnim CO ₂	9
2.2.3. Dizajn opreme i postrojenja za superkritičnu ekstrakciju CO ₂	11
2.2.4. Ekonomska isplativost i utrošak energenata	12
2.3. ODABRANI BILJNI MATERIJALI ZA EKSTRAKCIJU	13
2.3.1. Komorač – sjemenke komorača.....	13
2.3.2. Mirta – plodovi mirte	13
2.3.3. Pasji trn – plodovi i sjemenke pasjeg trna	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. PROJEKTNI ZADATAK.....	16
3.2. ANALIZA MAKROLOKACIJE.....	17
3.3. ANALIZA MIKROLOKACIJE	19
3.4. ANALIZA SIROVINA.....	20
3.4.1. Kemijski sastav sjemenki komorača.....	20
3.4.2. Kemijski sastav plodova mirte.....	21

3.4.3. Kemijski sastav pasjeg trna – plodovi i sjemenke	21
3.5. ANALIZA GOTOVIH PROIZVODA	23
3.5.1. CO ₂ apsolut	23
3.5.2. Eterično ulje	23
3.5.3. Eterično ulje sjemenki komorača	24
3.5.4. Eterično ulje plodova mirte	25
3.5.5. Ulje plodova i sjemenki pasjeg trna	25
3.5.6. Komina pasjeg trna	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. BLOK-SHEMA PROIZVODNJE	27
4.2. OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA	29
4.2.1. Žetva/berba	29
4.2.2. Doprema biljnog materijala i odstranjivanje primjesa	29
4.2.3. Sušenje	30
4.2.4. Skladištenje sirovine	30
4.2.5. Predtretman za superkritičnu ekstrakciju	31
4.2.6. Superkritična ekstrakcija	32
4.2.7. Dekantiranje	32
4.2.8. Skladištenje proizvoda	33
4.2.9. Punjenje i pakiranje	33
4.3. TEHNOLOŠKI UREĐAJI I OPREMA	35
4.3.1. Popis uređaja i tehnološke opreme	35
4.3.2. Opis uređaja i opreme	38
4.4. MATERIJALNA BILANCA TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE	48
4.5. ENERGETSKA BILANCA	50
4.6. TEHNIČKI PARAMETRI PROSTORIJA	51
4.7. POTREBNA RADNA SNAGA	53

4.8.	TLOCRT POGONA	54
5.	ZAKLJUČCI.....	55
6.	LITERATURA.....	56
7.	PRILOZI.....	66

1. UVOD

Republika Hrvatska, osobito Dalmacija, podneblje je karakterizirano idealnim klimatskim i pedološkim uvjetima za uzgoj ljekovitog, aromatičnog, medonosnog i začinskog bilja. Međutim, unatoč svim blagodatima teritorija Lijepe naše, poljoprivredni i tehnološki razvoj prilično stagnira.

Planirani pogon za proizvodnju superkritičnih ekstrakata (CO₂ apsoluta i eteričnih ulja) smjestit će se na području Zadarske županije. Županiju karakterizira prilično spor napredak poljoprivredne proizvodnje, neorganiziranost te samostalni izlazak proizvođača na tržište, mali broj inovacija te zaostajanje u primjeni novih tehnologija. Pretpostavka za razvoj konkurentne poljoprivrede na području županije jest otklanjanje postojećih ograničenja. Budući da na području Zadarske županije ne postoji nijedan pogon za proizvodnju superkritičnih ekstrakata, izgradnja ovakvog pogona pogodovala bi domaćim proizvođačima aromatičnog i ljekovitog bilja, pomogla bi u razvitku ekonomske situacije u županiji te pružila zapošljavanje određenog broja radnika.

Tehnologija ekstrakcije primjenom superkritičnih fluida odabrana je budući da su procesi sa superkritičnim fluidima održivi, ekološki prihvatljivi, isplativi te pružaju mogućnost dobivanja novih proizvoda s posebnim svojstvima. Zbog svojih ekoloških prednosti, posebice zbog niske potrošnje energije, superkritični fluidi smatraju se zelenim otapalima budućnosti te se uporaba superkritičnog CO₂ općenito smatra sigurnom (eng. *Generally Recognized as Safe* - GRAS) za hranu i lijekove.

Cilj ovog rada je izrada tehničko-tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju ekstrakata primjenom superkritičnih fluida po važećim zakonskim i higijenskim standardima koji će omogućiti proizvodnju visokokvalitetnih superkritičnih ekstrakata te zapošljavanje određenog broja radnika.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. TEHNOLOŠKO PROJEKTIRANJE

U prehrambenoj industriji tehnološko projektiranje podrazumijeva projektiranje proizvodnog pogona koje objedinjuje sve etape njegovog razvoja, od poduzetničke ideje i izbora tehnološkog procesa do izgradnje pogona i početka njegovog rada. Tehnološko projektiranje složena je djelatnost budući da mora udovoljiti posebnim zahtjevima investitora kao i zahtjevima određene lokacije te daje rješenja u ekonomskom, tehničkom i tehnološkom smislu (Balbino, 2016). Projektiranje proizvodnog pogona prehrambene industrije uključuje primjenu nekoliko osnovnih načela za rješavanje kritičnih pitanja poput minimiziranja kapitalnih i operativnih troškova uz istovremeno zadovoljavanje propisa o sigurnosti hrane te izvršavanje predviđene funkcije (Clark, 2009).

U projektiranje proizvodnog pogona uključen je veliki broj stručnjaka iz različitih područja inženjerstva i tehnologije poput prehrambenih tehnologa, kemijskih inženjera, inženjera građevine, arhitekata, inženjera strojarstva, inženjera elektrotehnike, sanitarnih inženjera te inženjera zaštite na radu. Za uspješnu provedbu projekta, rad različitih stručnjaka mora usmjeravati i koordinirati jedna osoba zvana voditelj ili inženjer projekta. Voditelj ili inženjer projekta najčešće je prehrambeni tehnolog koji bi, po mogućnosti, trebao imati prethodno iskustvo u projektiranju prehrambenih postrojenja ili procesa (Berk, 2018).

Inženjeri prehrambene tehnologije osobe su koje su posebno osposobljene za rješavanje problema u prehrambenoj industriji, a njihove uloge su projektiranje procesnih sustava, tehničko upravljanje proizvodnjom, projektiranje pogona za proizvodnju hrane, istraživanje i razvoj procesa i proizvoda te upravljanje distribucijom proizvoda do potrošača. Cilj prehrambenog tehnologa-projektanta jest osiguranje svih instrumenata koji su potrebni za integraciju proizvodnog pogona prehrambene industrije te proizvodnja željenih proizvoda uz minimalne operativne troškove (Barbosa-Cánovas i López-Gómez, 2005).

2.1.1. Faze tehnološkog projektiranja

Balbino (2016) navodi kako tehnološko projektiranje čine sljedeće faze:

1. Poduzetnička ideja

Poduzetnička ideja predstavlja prvu fazu u provedbi određenog poslovnog projekta te joj je glavni cilj jeftinija i kvalitetnija proizvodnja. Ona je zamisao o ponudi konkretnih proizvoda i

usluga u skladu sa željama kupaca kako bi se ostvario profit te može i ne mora biti inovativna da bi bila uspješna (Balbino, 2016).

2. Projektni zadatak

U tehnološkom projektiranju pogona prehrambene industrije projektni zadatak predstavlja temeljni dokument projekta budućeg proizvodnog pogona. U projektnom zadatku polazi se od zahtjeva investitora pri čemu se definiraju nedostaci u dosadašnjem stanju ili se navode nove potrebe i mogućnosti (Balbino, 2016).

3. Prethodno istraživanje

Prethodno istraživanje zasniva se na pregledu podataka iz literature ili se odnosi na razvoj procesa u laboratoriju. Ovim se istraživanjem utvrđuju svojstva sirovina i prehrambenih proizvoda te se razmatraju različite mogućnosti tehnologija za proizvodnju željenog proizvoda (Balbino, 2016).

4. Studija izvedivosti i tehnološke studije

Kako bi se odabralo optimalno tehnološko-ekonomsko rješenje, izrađuje se tehnološka studija koja se temelji na prethodnim istraživanjima (Balbino, 2016). Osim navedenoga, nužno je napraviti studiju izvedivosti koja obuhvaća procjenu ekonomske i tehnološke izvedivosti projekta. Ekonomska izvedivost projekta obuhvaća podatke o troškovima projektiranja te pruža analizu osjetljivosti kako bi se definirao učinak različitih čimbenika na profitabilnost projekta. Neki od tih čimbenika su cijene sirovina, opreme i tehnologije te zbivanja na tržištu. Vrlo je važno definirati i specifikacije koje se odnose na lokaciju postrojenja i plan proizvodnje (Berk, 2018).

5. Glavni projekt

Prema članku 68. Zakona o gradnji (NN 153/2013) (Zakon, 2013a) glavni projekt predstavlja „skup međusobno usklađenih projekata kojima se daje tehničko rješenje građevine i dokazuje ispunjavanje temeljnih zahtjeva za građevinu te drugih propisanih i određenih zahtjeva i uvjeta“. Glavni projekt se izrađuje u svrhu dobivanja potvrde glavnog projekta i građevinske dozvole te predstavlja temelj za izradu izvedbenog projekta (Balbino, 2016).

6. Izvedbeni projekt

Izvedbeni projekt je dokument kojim se definira izvedba postrojenja te se izrađuje na temelju glavnog projekta. Na temelju izvedbenog projekta gradi se građevina (Balbino, 2016).

2.1.2. Zakonska regulativa

U Republici Hrvatskoj svaki objekt prehrambene industrije mora poštivati slijedeće zakone:

- Zakon o gradnji (NN 153/13),
- Zakon o hrani (NN 81/13),
- Zakon o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu (NN 81/13),

kao i specifične zakonske propise i uredbe vezane uz subjekte u poslovanju s hranom, a to su:

- Uredba o higijeni hrane (br. 852/2004),
- Pravilnik o pravilima uspostave sustava i postupaka temeljenih na načelima HACCP sustava (NN 68/2015),
- Pravilnik o registraciji subjekata te registraciji i odobravanju objekata u poslovanju s hranom (NN 84/2015) i
- Pravilnik o vođenju Upisnika registriranih i odobrenih objekata te o postupcima registriranja i odobravanja objekata u poslovanju s hranom (NN 125/2008).

Zakon o gradnji (NN 153/13) definira projektiranje, građenje i održavanje građevina te provedbu postupaka vezanih uz osiguranje zaštite i prostorno uređenje. Odredbe Zakona o gradnji odnose se na gradnju svih građevina unutar Republike Hrvatske, a svaka građevina mora biti tako projektirana i izgrađena da tijekom svog postojanja ispunjava temeljne zahtjeve za građevinu. Temeljni zahtjevi za građevinu su mehanička otpornost i stabilnost, higijena, zdravlje i okoliš, gospodarenje energijom i očuvanje topline, održiva uporaba prirodnih izvora, sigurnost u slučaju požara, sigurnost i pristupačnost tijekom uporabe te zaštita od buke (Zakon, 2013a).

Zakon o hrani (NN 81/13) „*utvrđuje nadležna tijela te propisuje zadaće nadležnih tijela, kao i obveze subjekata u poslovanju s hranom i hranom za životinje*“. Ovim se Zakonom utvrđuju službene kontrole te se propisuju upravne mjere i prekršajne odredbe te se tako pruža osnova za osiguranje zaštite zdravlja ljudi i interesa potrošača (Zakon, 2013b).

Zakon o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu (NN 81/13) „*utvrđuje nadležna tijela i zadaće nadležnih tijela, obveze subjekata u poslovanju s hranom, službene*

kontrola te se propisuju upravne mjere i prekršajne odredbe”. Obveze subjekata u poslovanju s hranom su registracija i odobravanje objekata, ispitivanja prema mikrobiološkim kriterijima kao i uspostava postupaka temeljenih na načelima HACCP sustava te njihova provedba (Zakon, 2013c).

Uredba o higijeni hrane (br. 852/2004) ima za glavni cilj ostvarivanje visoke zaštite života i zdravlja ljudi. Ovom se Uredbom utvrđuju i ostala načela i definicije za propise o hrani na nacionalnoj razini, kao i na razini Europske Zajednice, u svrhu ostvarenja slobodnog kretanja hrane unutar iste (Uredba, 2004).

2.1.3. Karakteristike projektiranja u prehrambenoj industriji

Projektiranje u prehrambenoj industriji podrazumijeva kreiranje, planiranje, razvoj koncepta, testiranje, evaluaciju, izgradnju i pokretanje pogona za preradu hrane (Bowser, 2013). Iako je projektiranje i izgradnja postrojenja prvenstveno posao inženjera građevine, arhitekata i konstruktora, sudjelovanje prehrambenog tehnologa - projektanta je važno, posebno u aspektu koji se odnosi na sanitaciju, sigurnost hrane i zaštitu okoliša. Procesno inženjerstvo počinje razvojem, proračunom, evaluacijom i dizajnom proizvodnog procesa te se temelji na znanju projektanta o prehrambenom inženjerstvu i prehrambenoj tehnologiji (Berk, 2018).

Pogon prehrambene industrije obuhvaća glavni proizvodni prostor, pomoćni proizvodni prostor i neproizvodni prostor (Balbino, 2016). Svi prostori pogona moraju biti projektirani na način da osiguraju adekvatne radne uvjete, sigurnost, funkcionalnost i higijenu (Barbosa-Cánovas i López-Gómez, 2005). Obilježja dobro projektiranog proizvodnog pogona su kompatibilnost s procesom, što podrazumijeva da se dijelovi opreme raspoređuju u pogonu prema redosljedu obrade te učinkovit i siguran transport materijala od jedne do druge jedinice prema slijedu obrade, što se osigurava raznim vrstama transportera, elevatora, cjevovoda i pumpi. Nadalje, važan je jednostavan i siguran pristup upravljačkim elementima (ventili, prekidači, upravljačke ploče, itd.) te jednostavan i siguran pristup opremi za čišćenje i održavanje. Osim toga, potrebno je osigurati učinkovito korištenje površine poda, najkraći mogući put materijala i radne snage te njihovo sigurno kretanje. Od iznimne je važnosti odvajanje područja s povećanim rizikom od kontaminacije i/ili neprihvatljivim radnim uvjetima od proizvodne linije te osiguranje odgovarajućeg osvjetljenja i prozračivanja, odnosno stvaranje čistog i estetskog radnog okruženja. Uz sve navedeno, nužna je usklađenost sa zakonima i uredbama te poštivanje istih (Berk, 2018).

Vrlo je važno odrediti lokaciju proizvodnog pogona, a jedan od najznačajnijih utjecaja na lokaciju pogona jest dostupnost potencijalnih tržišta tvrtke. Mjesto na kojem će se objekt izgraditi određuje niz faktora, među kojima su dostupnost i cijena zemljišta, blizina izvora sirovina, prometna povezanost (ceste, željeznice i luke), blizina potencijalnim tržištima, dostupnost odgovarajućeg osoblja, klimatske prilike, prirodne nepogode (potresi, poplave, itd.), drugi industrijski objekti u susjedstvu, troškovi izgradnje, lokalni čimbenici poput poreza, propisa o prisutnosti ili nepostojanje regionalnih ili državnih poticaja za gospodarski razvoj (Clark, 2008).

Nadalje, potrebno je načiniti plan proizvodnje, odnosno donijeti odluku o tome što i koliko će se proizvoditi imajući na umu raspored proizvodnje te sezonsku dostupnost sirovina. Osim navedenoga, prilikom projektiranja pogona prehrambene industrije vrlo je važno razmotriti i potencijalno proširenje proizvodnog pogona, stoga je nužno predvidjeti dovoljno zemljišta za buduće širenje (Berk, 2018).

U tehnološkom projektiranju, vrlo su važni i crteži za izgradnju proizvodne linije te cjelokupnog postrojenja u koje ubrajamo sheme i dijagrame te tlocrte i presjeke (Balbino, 2016). Berk (2018) navodi kako tehnološka shema procesa (eng. *flow-sheet*) predstavlja grafički prikaz cjelokupne proizvodnje. Najčešće se upotrebljava tzv. „blok-shema“ u kojoj su pojedine jedinične operacije prikazane kao pravokutni blokovi međusobno povezani strelicama koje predstavljaju tijek materijala od jedne do druge operacije. Blok-sheme upotpunjuju se dodavanjem radnih uvjeta kao što su tlak, temperatura i vrijeme procesiranja te podaci o materijalnoj bilanci. Nadalje, nužno je načiniti tlocrt proizvodnog pogona koji predstavlja horizontalnu organizaciju prostora te se crta u mjerilu. Na tlocrtu može biti prikazan samo proizvodni prostor ili cijelo postrojenje koje uključuje proizvodni prostor, laboratorij za kontrolu kvalitete, skladišne prostore, komunalne površine (proizvodnja pare, električni panel, kompresori zraka, rashladni strojevi, obrada krutog i tekućeg otpada), administrativne prostore (uredi, sobe za sastanke, prostor za posjetitelje, itd.) te prostore za potrebe osoblja (svlačionice, zahodi, tuševi, čajna kuhinja, itd.) (Berk, 2018).

Glavni ciljevi prilikom izrade tehnološkog projekta su smanjenje troškova izgradnje i nabave opreme, smanjenje trajanja transporta te smanjenje troškova proizvodnje uz istovremeno povećanje kvalitete proizvoda i fleksibilnosti pogona te maksimalno iskorištenje prostora (Balbino, 2016).

2.1.4. Higijena i sanitacija postrojenja

Prema načelima dobre proizvođačke prakse (eng. *Good Manufacturing Practice* - GMP) sva oprema i pribor nekog postrojenja moraju biti tako dizajnirani i od takvog materijala da se mogu adekvatno čistiti i pravilno održavati. Sve površine opreme i pribora u dodiru s hranom moraju biti izrađene od nehrđajućeg čelika ili drugih materijala koji su glatki, nepropusni, netoksični, nekorozivni, neupijajući i izdržljivi u normalnim uvjetima uporabe. Površine u dodiru s hranom moraju se moći lako čistiti i ne smiju imati lomove, otvorene šavove, pukotine ili slične nedostatke te ne smiju otpuštati nikakav miris, okus, boju ili štetne tvari. Osim navedenog, površine u dodiru s hranom moraju biti lako dostupne za ručno čišćenje, izuzev površina u dodiru s hranom dizajniranih za CIP (eng. *Cleaning in Place*) čišćenje (Gould, 1994).

Nijedan proizvodni pogon ne može implementirati učinkovit program osiguranja sigurnosti i kvalitete hrane ukoliko higijena i sigurnost hrane nisu vodeći principi u svakom koraku projektiranja i izgradnje postrojenja. U području sigurnosti hrane postoje detaljni međunarodni, nacionalni i lokalni propisi, zakoni i norme te se moraju poštovati. Osim toga, svaki korak projekta, od odabira mjesta do specifikacije opreme, mora omogućiti primjenu sustava higijene i sigurnosti hrane (Berk, 2018). Sustavi sigurnosti hrane koji se primjenjuju u prehrambenoj industriji sastoje se od kombinacije GMP, Sanitacijskih standardnih operativnih postupaka (SSOP) i Sustava analize opasnosti i kritičnih kontrolnih točaka (HACCP) (de Oliveira i sur., 2016).

GMP predstavlja skup mjera i postupaka koji se upotrebljavaju u proizvodnji zdravstveno ispravne hrane, a za cilj imaju sprječavanje razvoja mikroorganizama te smanjenje razine kontaminacije. Primjenjuje se u svim fazama, od projektiranja pogona, nabave sirovina i drugih materijala, proizvodnje i skladištenja do pakiranja i distribucije gotovih proizvoda (De Oliveira i sur., 2016). Osim navedenoga, GMP predstavlja jedan od načina kontrole bolesti koje se prenose hranom.

SSOP utvrđuju etape sanitacije obzirom na mogućnost direktne kontaminacije za vrijeme proizvodnje. Stoga se provodi predoperativna i operativna sanitacija, odnosno osigurava se čistoća opreme, površina i pribora prije i tijekom proizvodnje te higijena radnog osoblja. SSOP primjenjuju se i za vrijeme rada sa sirovinom, poluproizvodom i gotovim proizvodom (De Oliveira i sur., 2016.)

Sustav analize opasnosti i kritičnih kontrolnih točaka (eng. *Hazard Analysis and Critical Control Point - HACCP*) „je sustav kontrole koji omogućava identifikaciju, procjenu i uspostavu kontrole nad kemijskim, fizičkim i biološkim opasnostima koje su važne za sigurnost hrane u bilo kojoj fazi pripreme, proizvodnje, prerade, pakiranja, skladištenja, prijevoza i distribucije hrane“ (Pravilnik, 2015). HACCP sustav jedna je od glavnih strategija koje se koriste u prehrambenoj industriji, a temelji se na korištenju kontrolnih praksi u proizvodnim koracima gdje postoji veća vjerojatnost pojave opasnosti po zdravlje. Općenito se preporuča da se HACCP sustav primjenjuje na sve korake prehrambenog lanca, od proizvodnje sirovina do konačnog proizvoda (de Oliveira i sur., 2016).

Postoji sedam osnovnih principa HACCP sustava, a to su:

1. Utvrđivanje potencijalnih opasnosti,
2. Identifikacija kritičnih kontrolnih točaka (pomoću stabla odlučivanja),
3. Utvrđivanje kritičnih granica za preventivne mjere povezane sa svakom kritičnom kontrolnom točkom (eng. *Critical Control Point - CCP*),
4. Određivanje sustava nadzora za svaku CCP,
5. Utvrđivanje korektivnih mjera koje treba provesti u slučaju nepoštivanja kritičnih granica,
6. Verifikacija i procjena učinkovitosti HACCP sustava,
7. Uspostava dokumentacije i zapisa (de Oliveira i sur., 2016).

2.2. PROJEKTIRANJE POGONA ZA EKSTRAKCIJU SUPERKRITIČNIM UGLJIKOVIM DIOKSIDOM

2.2.1. Ekstrakcija superkritičnim fluidima

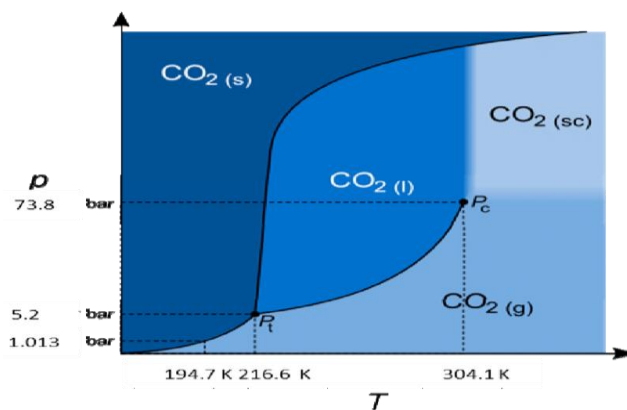
Superkritični fluidi (eng. *Supercritical fluids* - SCF) tvari su čiji se tlak i temperatura nalaze iznad svojih kritičnih vrijednosti. Izvrsna su otapala za razne primjene, budući da ovisno o tlaku i/ili temperaturi posjeduju viskoznost i difuzivnost sličnu plinu, a gustoću, dielektričnu konstantu te svojstva otapanja slična tekućini. Procesi sa superkritičnim fluidima su održivi, ekološki prihvatljivi, isplativi te pružaju mogućnost dobivanja novih proizvoda s posebnim svojstvima. SCF se koriste u procesima farmaceutske, prehrambene, tekstilne i kemijske industrije, pri čemu se mogu koristiti kao otapala za obradu, reakcijski medij ili reaktanti. Zbog svojih ekoloških prednosti, posebice zbog niske potrošnje energije, superkritični fluidi smatraju se zelenim otapalima budućnosti (Knez i sur., 2019).

Ekstrakcija superkritičnim fluidima (eng. *Supercritical fluid extraction* – SFE) predstavlja operaciju u kojoj dolazi do transporta tvari, a temelji se na spoznaji da određeni plinovi, u blizini svoje kritične točke ili unutar superkritičnog područja, postaju vrlo dobra otapala za određene vrste kemijskih spojeva (Aladić, 2015).

Aladić (2015) navodi kako postoji mnogo prednosti ekstrakcije superkritičnim fluidima u odnosu na konvencionalne ekstrakcije organskim otapalima. Superkritični fluidi posjeduju svojstva topljivosti poput organskih otapala, međutim imaju bolju difuzivnost te nižu površinsku napetost i viskoznost. Moguće je recikliranje otapala koja se koriste u superkritičnim ekstrakcijama te su takva otapala sigurna za okoliš i jeftina, stoga je i sam proces u skladu s načelima zelene kemije. Termolabilne komponente mogu se ekstrahirati s minimalnim oštećenjima, a komponente koje imaju visoke temperature vrelišta mogu se ekstrahirati na razmjerno niskim temperaturama.

2.2.2. Ekstrakcija superkritičnim CO₂

Ugljikov dioksid molarne mase 44,1 g/mol i gustoće 0,469 g/cm poprima superkritična svojstva pri kritičnoj temperaturi od 304,1 K (30,95 °C) i kritičnom tlaku od 7,38 MPa, odnosno 73,8 bar kako je prikazano na slici 1 (Mukhopadhyay, 2009).



Slika 1. Fazni dijagram superkritičnog CO₂ – scCO₂ (Nowak i Winter, 2017)

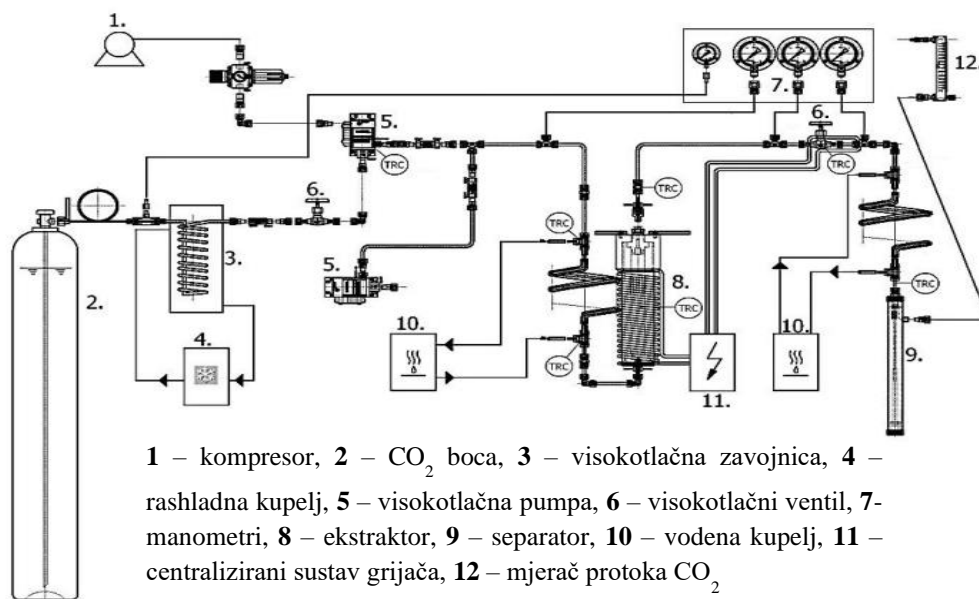
Najčešće je korišteno superkritično otapalo, osobito u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji jer je dobro prilagođeno za ekstrakciju spojeva niske hlapljivosti kao što su eterična ulja, lipofilni spojevi i blago polarni spojevi (Mazzutti i sur., 2021). Superkritični CO₂ ima vrlo dobru sposobnost topljenja spojeva niske molekulske mase, kao i nepolarnih ili blago polarnih spojeva poput terpena, alkana i alkena te organskih spojeva s kisikom koji imaju nisku molekulsku masu poput ketona, estera i alkohola. S druge strane, pigmenti su slabo topljivi, a mineralne soli, voćne kiseline, šećeri te proteini u potpunosti netopljivi (Aladić, 2015).

Superkritični CO₂ poželjno je ekstrakcijsko otapalo zbog toga što je ekološki prihvatljivo te ne predstavlja opasnost za okoliš, jednostavno je podešavanje topljivosti i selektivnosti promjenom radne temperature i tlaka te zahtijeva relativno blage procesne uvjete (temperatura od 40 do 80 °C i tlak od 120 do 350 bar), što je izvrsno za prirodne materijale osjetljive na toplinu. Osobito je poželjna njegova uporaba pri ekstrakciji termički labilnih prirodnih materijala zbog toga što je netoksičan, nezapaljiv te kemijski inertan prema većini materijala, jeftin je, visoke je čistoće te je bez mirisa i okusa. Zbog niske radne temperature, u ekstraktima dobivenim superkritičnim CO₂ nema ostataka otapala te su dobiveni ekstrakti mirisom i okusom vrlo slični onima u prirodi. Osim toga, zahtjevi za energijom potrebnom za postizanje superkritičnog stanja (za kritični tlak od 73,8 bara) manji su nego kod tradicionalne destilacije parom ili ekstrakcije otapalom. Uporaba scCO₂ općenito se smatra sigurnom (GRAS) za hranu i lijekove (Mukhopadhyay, 2009). Nedostatak superkritične ekstrakcije s CO₂ je nizak afinitet ugljikovog dioksida za polarne spojeve, međutim ovaj se nedostatak može riješiti dodatkom polarnih kootapala poput metanola i etanola pri čemu polarne komponente iz ekstrakcijskog materijala postaju bolje topljive te se tako postiže bolja selektivnost pri separaciji (Aladić, 2015).

Ekstrakcija superkritičnim CO₂ komercijalno se najviše upotrebljava za dekafeinizaciju kave, za dobivanje tvari arome iz voća te za dobivanje eteričnih ulja, prirodnih boja, začinskih ekstrakata te aktivnih tvari za kozmetičke i farmaceutske industrije (Lovrić, 2003). Zbog svojih svojstava prikladni su za razvoj ekstrakcijskih postupaka, u pročišćavanju i prekristalizaciji finih kemikalija i farmaceutskih proizvoda te za proizvodnju novih proizvoda koji se ne mogu proizvesti korištenjem konvencionalnih industrijskih metoda obrade (Knez i sur., 2019). U posljednje vrijeme sve je popularnija uporaba SCF za ekstrakciju kanabionida u medicinske i farmaceutske svrhe (Qamar i sur., 2021).

2.2.3. Dizajn opreme i postrojenja za superkritičnu ekstrakciju CO₂

Primjena ekstrakcije superkritičnim fluidima zasniva se na mogućnosti da se CO₂ upotrebljava kao otapalo koje prolazi kroz ispitivani materijal te zatim izdvaja željene komponente. U tom procesu plin se tlači pod visokim tlakom i zagrijava kako bi se postiglo njegovo superkritično stanje, a nakon što postane superkritičan, plin prolazi kroz materijal koji se nalazi u posudi za ekstrakciju te ekstrahira željene komponente. Potom se komponente odvajaju od plina u separatoru ispuštajući ekstrakt u kivetu, a plin se oslobađa u atmosferu ili se rekuperira (Horvat i sur., 2017). Procesni dijagram sustava koji se koristi za superkritičnu ekstrakciju fluida prikazan je na slici 2. Oprema za superkritičnu ekstrakciju sastoji se od komponenti kao što su kompresor, visokotlačna pumpa, posuda za ekstrakciju, separator, spremnik CO₂, nekoliko izmjenjivača topline s pripadajućim cjevovodima, ventilima i instrumentima za mjerenje (Horvat i sur., 2017).



Slika 2. Sustav za ekstrakciju superkritičnim fluidima

(prema Jokić, 2018)

Postrojenje za ekstrakciju može imati jedan ekstraktor te raditi tako da se superkritični fluid reciklira ili da se ne reciklira. Ukoliko se superkritični fluid reciklira, potrebno je sniziti tlak kako bi se izdvojila otopljena tvar iz otopine uslijed gubitka njezine topljivosti u fluidu. Potom se plin ponovno komprimira na superkritične uvjete pri nešto sniženom tlaku te se reciklira, odnosno ponovno vraća u proces. Druga opcija za odvajanje otopljene tvari te za recikliranje otapala je sniženje temperature i naknadno zagrijavanje fluida bez rekompresije. Tipični uvjeti za rad ovakvog postrojenja su tlak od 300 bara te temperatura od 35 - 40 °C (Lovrić, 2003).

2.2.4. Ekonomska isplativost i utrošak energenata

Većina znanstvenika smatra da je SFE tehnologija vrlo skupa zbog vrlo visokih investicijskih troškova u usporedbi s klasičnom opremom za ekstrakciju. Pouzdana procjena troškova SFE opreme nije dostupna iz objavljenih izvora, a cijene se mogu drastično mijenjati ovisno o vrsti opreme, automatizaciji instrumentacije i slično (Horvat i sur., 2017). Perrut (2000) navodi kako se nabavna vrijednost kapitala naglo smanjuje povećanjem kapaciteta, što je snažan poticaj za upotrebu jedinica velikog kapaciteta za proizvodnju više proizvoda, umjesto rada s jedinicama malih kapaciteta posvećenih samo jednom proizvodu. Najvažniji operativni trošak SFE često je radna snaga jer rukovanje sirovim i potrošenim materijalom ne može biti potpuno automatizirano. Općenito su potrebne dvije osobe kada jedinica radi, međutim, moguće je izbjeći rad tijekom noći, što dovodi do značajnih ušteda (Perrut, 2000).

Varijabilni troškovi odnose se na energiju i tekućine (ugljičkov dioksid i kootapalo kada je potrebno) (Perrut, 2000). U malim i srednjim postrojenjima energija nije tako skupa, osobito kada se toplina dovodi parom koja je dostupna na licu mjesta ili toplom vodom koja se zagrijava gorivom ili plinom. Električno grijanje je najfleksibilnije, ali bi se trebalo ograničiti na male jedinice poput laboratorijskih postrojenja. Za jedinice vrlo velikih kapaciteta, korisno je koristiti sustav za rekompresiju kako bi se osigurao povrat CO₂ i njegovo recikliranje. Osim navedenoga, spremnici pod tlakom moraju biti pregledani i podvrgnuti tlačnim ispitivanjima prema službenim standardima. Glavni procesni ventili moraju se često provjeravati jer oni su ključ sigurnog rada prilikom otvaranja sustava kako bi se zamijenila sirovina za ekstrakciju (Horvat i sur., 2017). Međutim, treba primijetiti da su varijabilni troškovi za SFE značajno povećani kada je potrebno kootapalo zbog gubitka kootapala i povrata kootapala iz istrošenog materijala ili ekstrakata (Fiori, 2000).

2.3. ODABRANI BILJNI MATERIJALI ZA EKSTRAKCIJU

2.3.1. Komorač – sjemenke komorača

Komorač (lat. *Foeniculum vulgare* Mill.) je, ovisno o sorti, jednogodišnja, dvogodišnja ili višegodišnja biljka koja pripada obitelji štitarki (lat. *Apiaceae*), a porijeklom je iz područja Sredozemlja. Od davnina je poznat kao ljekovita i aromatična biljka koja se obično koristi za aromatiziranje likera, kruha, ribe, salata i sireva (Damjanović i sur., 2005). Sjemenke komorača (slika 3) bogate su kalijem, kalcijem, polifenolima, masnim kiselinama te sadrže eterično ulje. U Republici Hrvatskoj, komorač je zastupljen u Istri, Primorju te u Dalmaciji (Ekić, 2020).



Slika 3. Sjemenke komorača (Sarma i sur., 2014)

Komorač se od davnina primjenjuje u liječenju oboljenja usne šupljine, respiratornog i probavnog trakta, reumatoidnih oboljenja te u liječenju tegoba povezanih s jetrom i bubrežima. Zbog svog sastava, komorač se primjenjuje kao analgetik, antioksidans, antitrombotik, fungicid, diuretik te djeluje protuupalno i hepatoprotektivno. Osim navedenoga, upotrebljava se u prevenciji i liječenju karcinoma (Devčić, 2016).

2.3.2. Mirta – plodovi mirte

Mirta (lat. *Myrtus communis* L.) zimzeleni je grm koji pripada obitelji *Myrtaceae*. Tipična je za mediteransku makiju i spontano raste u mnogim zemljama (Gardeli i sur., 2008). Plodovi (slika 4), listovi, sjemenke te eterična ulja mirte prirodni su izvori brojnih hranjivih tvari i bioaktivnih spojeva s izrazitim zdravstvenim učincima (Giampieri i sur., 2020). Različiti dijelovi biljke imaju brojne primjene u prehrambenoj industriji poput aromatiziranja mesa i umaka, a pronalaze i primjenu u kozmetičkoj industriji (Gardeli i sur., 2008) te se široko upotrebljavaju u farmaceutskoj industriji (Giampieri i sur., 2020). U Republici Hrvatskoj mirta je rasprostranjena u sunčanim područjima srednjeg i južnog Jadrana, osobito na Lošinju, Lastovu, Lokrumu, Mljetu i Visu (Grlić, 2005).



Slika 4. Plodovi mirte (Gercens, 2011)

U drevnim medicinskim tradicijama, različiti dijelovi mirte, posebno plodovi, lišće, cvijeće te eterična ulja, naširoko su se koristili kao lijek za liječenje kašlja, gastrointestinalnih poremećaja (npr. peptički ulkusi, proljev i hemoroidi), bolesti mokraćnog sustava (tj. uretritis) i kožne bolesti (crvenilo kože), kao i za inaktivaciju mikroorganizama i za zacjeljivanje rana (Giampieri i sur., 2020).

2.3.3. Pasji trn – plodovi i sjemenke pasjeg trna

Pasji trn (lat. *Hippophae rhamnoides* L.) listopadni je grm (Manickam i sur., 2018) koji pripada obitelji zlolesina (lat. *Elaeagnaceae*) (Zeb, 2011). Ženska biljka daje plodove koji su kašasti i bogati uljima (slika 5). Svi dijelovi *H. rhamnoides* - kora, plodovi, lišće i korijenje bogat su izvor raznih biološki aktivnih fitokemikalija (Manickam i sur., 2018). Pasji trn jedan je od najvrjednijih prirodnih izvora vitamina topljivih u vodi i mastima, organskih kiselina, minerala i drugih tvari, kao i ulja bogatih karotenoidima, tokoferolima te esencijalnim masnim kiselinama (Terechuk i sur., 2019).



Slika 5. Plodovi pasjeg trna (Batoool i sur., 2009)

Ulje sjemenki pasjeg trna naširoko se koristi za liječenje kožnih oštećenja i bolesti, uključujući ekceme, opekline i rane. Također se koristi u liječenju karcinoma, probavnih ulkusa i kardiovaskularnih bolesti (Zeb, 2011). Medicinska literatura dalekoistočnih zemalja opisuje upotrebu plodova za liječenje niza stanja uključujući bolesti cirkulacije, poremećaje jetre, groznicu, prehladu, upale, metaboličke poremećaje, kašalj te ginekološke bolesti (Olas, 2018).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PROJEKTNI ZADATAK

Nalaže se izrada Elaborata tehničko-tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju ekstrakata primjenom superkritičnog CO₂, odnosno pogona za proizvodnju eteričnih ulja i CO₂ apsoluta. Elaborat tehničko-tehnološkog rješenja bit će sastavni dio ostale projektne dokumentacije potrebne za ishođenje dozvola za izgradnju i puštanje objekta u rad.

Za potrebe proizvodnje potrebno je projektirati jednoetažni prostor na području Zadarske županije. Tehnološke linije trebaju zadovoljiti kapacitet prerade od 717,12 t sirovine na godinu, pri čemu je proizvodnja planirana na bazi osmosatnog radnog vremena u jednoj smjeni, petodnevnog radnog tjedna te 250 radnih dana u godini. Uz glavni proizvodni prostor potrebno je projektirati prateće proizvodne i neproizvodne sadržaje u sklopu pogona kako bi se sama proizvodnja mogla odvijati nesmetano. Navedeni sadržaji su prostor za prijem te skladištenje sirovina, skladište ambalaže i gotovih proizvoda, garderobe, čajna kuhinja, sanitarne prostorije, laboratorij itd. Superkritični ekstrakti (eterična ulja i CO₂ apsoluti) će se na tržište plasirati u tamnim staklenim bočicama volumena 30, 50 i 100 mL te će se pakirati u spremnike od nehrđajućeg čelika volumena 5, 10 i 25 L, kako bi se mogli prodavati i u rinfuzi. Komina pasjeg trna otpremat će se u druge proizvodne pogone u plastičnim kutijama.

U Elaboratu treba prikazati tehnološku koncepciju pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata te dati opis tehnološkog procesa s blok-shemama proizvodnje. Potrebno je opisati prijem i pripremu sirovine, proizvodni proces, punjenje, pakiranje te skladištenje gotovih proizvoda. Nadalje, potrebno je dati popis svih potrebnih strojeva i tehnološke opreme, odrediti materijalne i energetske bilance (normative) proizvodnje, predvidjeti količine sirovina i zbrinjavanje otpada te prikazati zahtjeve za energentima, radnom snagom kao i organizaciju proizvodnje. Grafički prikaz pogona treba dati tlocrtno. Osim navedenoga, potrebno je brinuti o veličini i rasporedu prostorija kako bi se izbjegla tzv. uska grla proizvodnje te kako bi se izbjeglo križanje čistih i prljavih puteva.

Proizvodni pogon mora biti projektiran sukladno zakonskoj regulativi primjenjivanoj u Republici Hrvatskoj uz poštivanje standarda Europske unije kako bi se osigurala kvalitetna i učinkovita proizvodnja. Sukladno tome, rješenja u tehnološkom projektu trebaju omogućiti proizvodnju shodnu načelima Zakona o hrani, HACCP sustava, dobre proizvođačke (GMP) i higijenske prakse (GHP) te ostalih dostupnih standarda.

3.2. ANALIZA MAKROLOKACIJE

Pogon za proizvodnju ekstrakata nalazit će se u središnjem dijelu Hrvatskog primorja, odnosno u sjevernoj Dalmaciji. Planirana makrolokacija pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata jest Zadarska županija. Zadarska županija peta je po veličini županija (3 646 km²) koja se sastoji od šest gradova i 28 općina te graniči s Ličko-senjskom i Šibensko-kninskom županijom.

Zadarska županija ima izuzetno povoljan geoprometni položaj koji ima veliko značenje u povezivanju sjevernog i južnog dijela Hrvatske i Jadranske regije. Kroz županiju prolazi Jadranska turistička cesta i autocesta Zagreb – Split A1 (Segarić i sur., 2012), što omogućuje dostupnost energenata i vode te lakše pronalaženje radne snage.

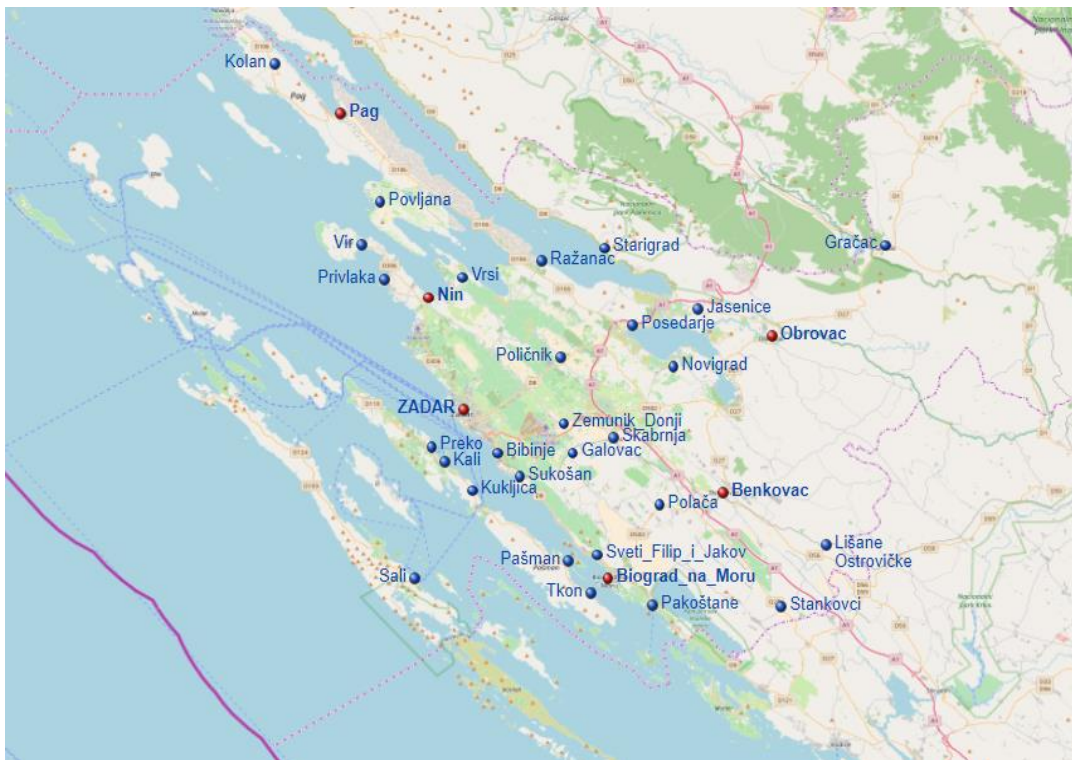
U Zadarskoj županiji većina stanovnika bavi se turizmom i poljoprivredom, a zahvaljujući povoljnoj klimi te mogućnosti osiguranja navodnjavanja, omogućen je daljnji uspješan razvoj poljoprivrede. Osim navedenoga, ova županija posjeduje idealne klimatske i pedološke uvjete za razvoj biljne proizvodnje. Dalmacija je podneblje bogato ljekovitim, aromatičnim, medonosnim, začinskim, ukrasnim te divljim jestivim biljem (Segarić i sur., 2012).

Unatoč izrazito povoljnim uvjetima za razvoj poljoprivrede te činjenici da 55 % zemljišta županije čine poljoprivredne površine, u Zadarskoj županiji upotrebljava se samo 9 % zemljišta, odnosno 30 % obradivih površina. Županiju karakterizira prilično spor napredak poljoprivredne proizvodnje, što je najviše posljedica postojanja malih i usitnjenih posjeda poljoprivrednih gospodarstava. Daljnja ograničenja su neorganiziranost te samostalni izlazak proizvođača na tržište, manjak proizvoda dodane vrijednosti, mali broj inovacija te zaostajanje u primjeni novih tehnologija (Segarić i sur., 2012).

Pretpostavka za razvoj konkurentne poljoprivrede na području županije jest otklanjanje postojećih ograničenja. Budući da na području Zadarske županije ne postoji nijedan pogon za proizvodnju superkritičnih ekstrakata, izgradnja ovakvog pogona pogodovala bi domaćim proizvođačima aromatičnog i ljekovitog bilja, pomogla bi u razvitku ekonomske situacije u županiji te pružila zapošljavanje određenog broja radnika. Na slikama 6 i 7 prikazan je položaj Zadarske županije te položaj gradskih i općinskih sjedišta.



Slika 6. Položaj Zadarske županije (Wikipedia, 2022)



Slika 7. Položaj gradskih (●) i općinskih sjedišta (●) na karti Zadarske županije (Wikipedia, 2022)

3.3. ANALIZA MIKROLOKACIJE

Smještaj pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata primjenom superkritičnog CO₂ predviđen je u Poslovnoj zoni Murvica u zadarskoj općini Poličnik. Odabrana je katastarska čestica broj 159, površine 3 577 m², što predstavlja dovoljno prostora za izgradnju pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata uz mogućnost kasnijeg proširenja. Na slici 8 prikazana je odabrana katastarska čestica.

Prednosti položaja Poslovne zone Murvica očituju se u dobroj prometnoj povezanosti s cestovnim, pomorskim te željezničkim prometom. Nadalje, zona graniči s gradom Zadrom, a udaljenost zone od autoputa je 15 km, od zračne luke 8 km, od teretne luke Zadar 10 km te od željezničke postaje 10 km. Izvrсна je komunalna opremljenost područja, koja uključuje vodovod, odvodnju, električnu energiju, plin te telekomunikacije (Lončar, 2022).



Slika 8. Odabrana katastarska čestica, kč.br. 159, k.o. Murvica (Katastar, 2022)

3.4. ANALIZA SIROVINA

3.4.1. Kemijski sastav sjemenki komorača

U Republici Hrvatskoj, komorač je zastupljen u Istri, Primorju te u Dalmaciji (Ekić, 2020).

Prema Saber i Eshra (2019) prosječni kemijski sastav sjemenki komorača iznosi $8,04 \pm 0,23$ % vode, $10,18 \pm 0,39$ % proteina, $10,71 \pm 0,32$ % masti, $40,19 \pm 1,24$ % ugljikohidrata, $18,01 \pm 0,73$ % dijetalnih vlakana te $12,87 \pm 0,41$ % pepela. Sjemenke komorača osobito su bogate kalcijem ($1\ 196$ mg/100 g) te kalijem ($1\ 694$ mg/100 g) (USDA, 2018).

Sjemenke komorača sadrže apigenin, kvercetin, ružmarinsku kiselinu, cimetnu kiselinu, hesperidin, ferulinsku kiselinu, *p*-kumarinsku kiselinu, kava kiselinu, klorogensku kiselinu, galnu kiselinu i neoklorogensku kiselinu. Najzastupljeniji polifenoli prisutni u sjemenkama komorača su klorogenska kiselina, ružmarinska kiselina, apigenin i kvercetin (Rafia i sur., 2020).

Prema Sayed-Ahmad i sur. (2017), ulje sjemenki komorača sadrži 6,85 % zasićenih masnih kiselina, 80 % mononezasićenih masnih kiselina te 13,11 % višestrukonezasićenih masnih kiselina. U ulju sjemenki komorača otkriveno je ukupno osam masnih kiselina, pri čemu je mononezasićena oleinska masna kiselina glavna komponenta s udjelom od 77,17 do 82,90 %. Višestrukonezasićena linolna masna kiselina čini 6,50 – 8,97 % te zasićena palmitinska kiselina čini 3,25 – 6,80 % ulja sjemenki komorača. Od ostalih masnih kiselina, zastupljene su miristinska (0,16 %), stearinska (1,12 %), linolenska (0,10 %), palmitoleinska (1,08 %) te arahidonska (0,10 %) masna kiselina (Rezaei-Chiyaneh i sur., 2020). Poznato je da ulja sjemenki obitelji štitarki (lat. *Apiaceae*) sadrže petruselinsku masnu kiselinu (18:1 cis n12) koja je neuobičajena za druga biljna ulja. Petruselinska masna kiselina (C18:1 n12) relativno je rijedak izomer oleinske kiseline (C18:1 n9) i može se razgraditi oksidativnim procesima u laurinsku (C12:0) i adipinsku kiselinu. Ulje sjemenki komorača sadrži 60,20 % petruselinske i oleinske masne kiseline (Balbino i sur., 2021).

Zrele sjemenke komorača sadrže eterično ulje i koriste se kao arome u prehrambenim proizvodima, a osim navedenoga koriste se i kao sastavni dio kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda. Eterično ulje čini 3 – 6 % sjemenki komorača (Telci i sur., 2009) te se sastoji od *trans*-anetola, fenhona, α -pinena, kamfena i limonena, a količina svakog od ovih sastojaka ovisi

o uvjetima uzgoja (Rafia i sur., 2020). Zbog svog sastava, eterično ulje daje karakterističan miris sjemenkama komorača te je ono žućkasto do bezbojno.

3.4.2. Kemijski sastav plodova mirte

U Republici Hrvatskoj mirta je rasprostranjena u sunčanim područjima srednjeg i južnog Jadrana, osobito na Lošinju, Lastovu, Lokrumu, Mljetu i Visu (Grlić, 2005). Plod mirte tj. modrocni okrugli plod dozrijeva u studenom (Kovačić i sur., 2008).

Kemijski sastav plodova mirte čine tanini, antocijani (0,2 – 54 %), masne i organske kiseline (9 – 52 %), a njihov sadržaj ovisi o korištenom otapalu za ekstrakciju i/ili vremenu sazrijevanja (Sirajudheen i sur., 2016). Sjemenke, plodovi i eterična ulja mirte osobito su bogati masnim kiselinama, među kojima su od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenije linolna i oleinska, a od zasićenih masnih kiselina najzastupljenije su palmitinska i stearinska (Giampieri i sur., 2020). Šan i sur. (2015) navode kako je sadržaj zasićenih masnih kiselina 14,00 – 18,03 %, a nezasićenih masnih kiselina 81,09 – 83,97 % od ukupne masti prisutne u plodovima mirte. Nadalje, sadržaj linolne masne kiseline u plodovima mirte iznosi 69,47 – 71,71 %, palmitinske 10,18 – 13,40 %, oleinske 10,14 – 13,48 % te stearinske 2,93 – 4,34 %. Od ostalih masnih kiselina prisutne su arahidonska, behenska, eikozenska te linolenska masna kiselina čiji su sadržaji u plodovima mirte niži od 1 %.

Eterično ulje plodova mirte bogato je terpenima, od kojih su najznačajniji 1,8-cineol, α -pinen, limonen, geranil acetat, linalol, estragol, α -terpen, mirtenil acetat, bergamoten i E-kariofilen. Dominantno su prisutni antocijani koji plodovima daju tamnoljubičastu boju i doprinose zdravstvenim učincima mirte, zahvaljujući njihovom antioksidativnom, protuupalnom i antitumorskom djelovanju, a najzastupljeniji su delfinidin 3-*O*-glukozid, petunidin 3-*O*-glukozid, malvidin 3-*O*-glukozid i peonidin 3-*O*-glukozid. U ekstraktima plodova pronađene su i fenolne kiseline, od kojih su najzastupljenije galna kiselina i derivati, kavaska kiselina i siringinska kiselina. Osim navedenoga, zastupljeni su i flavanoli poput (-)-epigalokatehina, flavanoni poput naringina, flavonoli poput miricetina, miricetin 3-*O*-galaktozida, miricetin 3-*O*-ramnozida, kvercetin 3-glukozida i kvercetin 3-ramnozida (Giampieri i sur., 2020).

3.4.3. Kemijski sastav pasjeg trna – plodovi i sjemenke

U Republici Hrvatskoj pasji trn rasprostranjen je u području Međimurja i Podravine uz rijeke Muru i Dravu, a može se pronaći u području Skradina, Samobora, Starom Brestju te u

Park-šumi Adica u Vukovaru (Franjić i sur., 2016). Ovisno o sorti, plodovi dozrijevaju u razdoblju od srpnja do zime (Fu i sur., 2014).

Ulje dobiveno iz sjemenki plodova pasjeg trna crvene je boje koju daju karotenoidi, među kojima je najzastupljeniji β -karoten, a osim njega prisutni su α - i γ -karoteni, likopen, feofitin, zeaksantin te β -kriptoksantin. Ukupna količina karotenoida u ulju sjemenki plodova iznosi 1400 mg/100 g. Sadržaj vitamina C u svježim sjemenkama i plodovima, određen standardnom AOAC-metodom, iznosi 250 – 333 mg/100 g (Zeb, 2011).

Sadržaj ulja u plodovima pasjeg trna iznosi $11,60 \pm 0,13\%$ (Pavlović i sur., 2016). Ulje sjemenki ploda pasjeg trna ima veći sadržaj nezasićenih masnih kiselina (85,0 %), dok udio zasićenih masnih kiselina iznosi (14,1 %) te je ulje sjemenki više nezasićeno u odnosu na ulje pulpe. Sastav masnih kiselina čine palmitinska kiselina (11,1 %), palmitoleinska kiselina (9,8 %), stearinska kiselina (2,6 %), oleinska kiselina (22,1 %), linoleinska kiselina (29,6 %) te α - i γ -linolenska kiselina (23,4 %) (Abid i sur., 2007).

Fitosteroli su glavni sastojci neosapunjive frakcije sjemenki pasjeg trna (Zeb, 2011). Sabir i sur. (2005) navode kako pašji trn podvrste *Turkestanica* sadrži 3,3 – 5,5 % ukupnih biljnih sterola. Glavni steroli u ulju sjemenki pasjeg trna su β -sitosterol i 5-avenasterol, dok su ostali fitosteroli prisutni u relativno malim količinama (Zeb, 2011).

Ukupni udio fenolnih kiselina u jezgri sjemenki ploda pasjeg trna iznosi 5 741 mg/kg te je veći nego u sjemenoj ovojnici. Od fenolnih kiselina, najzastupljenije su galna kiselina (3 441 mg/kg), *p*-hidroksibenzojeva kiselina (265 mg/kg), vanilinska kiselina (368 mg/kg), cimetna kiselina (82 mg/kg), *p*-kumarinska kiselina 874 mg/kg), ferulinska kiselina (156 mg/kg) te kavaska kiselina (25 mg/kg) (Arimboor i sur., 2008).

Mineralni sastav sjemenki čini visok sadržaj kalcija (912 mg/kg) i magnezija (758 mg/kg), a prisutni su i željezo, cink, kalij, natrij te fosfor (Zeb, 2011).

3.5. ANALIZA GOTOVIH PROIZVODA

Budući da ne postoji jasan zakonski okvir unutar kojeg su svrstani ekstrakti dobiveni superkritičnom ekstrakcijom s CO₂ niti je u literaturi precizno definirana kategorija superkritičnih ekstrakata, u ovom poglavlju obradit će se problematika regulative te kategoriziranja ekstrakata dobivenih superkritičnom ekstrakcijom.

Eterična ulja hlapljivi su aromatični spojevi koji su po sastavu triterpeni i smjese spojeva fenolnog karaktera. Dobivaju se destilacijom vodenom parom, tiještenjem, ekstrakcijom pomoću nehlapljivih otapala te ekstrakcijom pomoću organskih otapala. Eterična ulja nisu trigliceridi (Škevin, 2021). Ekstrakti dobiveni sa SFE ne mogu se smatrati pravim eteričnim uljima, međutim, najčešće posjeduju profile aroma koji su gotovo identični sirovini iz koje su ekstrahirani. Stoga se često koriste u industriji okusa i mirisa, a osim toga i u prehrambenoj industriji, ako su odabrana otapala prihvatljiva za hranu i ne ostavljaju štetne nusprodukte u prehrambenim proizvodima (Başer i Buchbauer, 2010).

3.5.1. CO₂ apsolut

Jedna od metoda proizvodnje eteričnih ulja jest ekstrakcija superkritičnim plinovima, prilikom koje se dobiva gotovo netaknut sadržaj žlijezda biljnog materijala koji se naziva apsolut. Plin pod visokim tlakom (oko 400 bara) razara tkivo biljke i izdvaja biljne sastojke, a padom tlaka plin evaporira te ostavlja eterično ulje bez primjese plina. Najčešće korišteni plin je ugljikov dioksid te je moguće da prilikom ekstrakcije u dodiru s vlagom tvori kiselinu koja može oštetiti osjetljive sastojke poput estera. Nastali apsoluti vrlo su skupi te se nazivaju „CO₂ apsoluti“ (Marković, 2010).

U Republici Hrvatskoj ne postoji nijedan pravilnik, zakon ili uredba kojima bi se regulirala upotreba apsoluta kao dodatka prehrani ili kojima bi se definirala upotreba apsoluta uopće. Ne postoji ni kategorija „CO₂ apsoluta“ kao produkta superkritične ekstrakcije.

3.5.2. Eterično ulje

Eterična ulja svrstana su u nekoliko kategorija te su regulirana različitim zakonima, pravilnicima i uredbama (Budetić, 2016). Eterična ulja regulirana su Pravilnikom o dodacima prehrani (NN 126/2013) (Pravilnik, 2013a), Pravilnikom o izmjenama i dopunama Pravilnika o dodacima prehrani (Pravilnik 2013b) te Pravilnikom o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno (Pravilnik 2013c).

3.5.3. Eterično ulje sjemenki komorača

U eteričnom ulju komorača identificirano je sedamdeset komponenti, što predstavlja 96,5 % ukupne količine. Glavni spojevi su *trans*-anetol (42,2 %), estragol (20,9 %) i fenhon (16,8 %) (Coelho i sur., 2012). Iskorištenje sjemenki komorača za dobivanje eteričnog ulja je 2 – 4,6 %. Budući da eterično ulje sadrži anetol, skrućuje se na temperaturama između 5 i 10 °C (Šilješ i sur., 1992).

Superkritična ekstrakcija eteričnog ulja primjenom CO₂ popraćena je koekstrakcijom neželjenih kutikularnih voskova. Koekstrahirani voskovi sastoje se od parafina, kao i masnih kiselina, alkohola, estera, aldehida i ketona. Glavni spojevi koekstrahiranih voskova su palmitinska kiselina (0,08 – 1,44 %), tetradekan (0,44 – 2,50 %) i 7-oktadekanon (0,41 – 2,48 %). scCO₂ ekstrakti sadrže veći postotak oksigeniranih spojeva koji snažno pridonose mirisu te stoga ekstrakcija scCO₂ pridonosi boljoj prirodnoj aromi ekstrakata. Optimalni uvjeti ekstrakcije scCO₂ u kojima se dobije visok postotak *trans*-anetola, sa značajnim sadržajem fenhona i smanjenom količinom koekstrahiranih kutikularnih voskova su: tlak od 100 bara, temperatura od 40 °C te vrijeme ekstrakcije 120 min (Damjanović i sur., 2005).

Budući da je oksidacija glavni uzrok promjena sastava eteričnog ulja, pronađeni su produkti oksidacije različitih monoterpena te se tijekom vremena povećavao sadržaj anisaldehida kao rezultat oksidacije *trans*-anetola. Uočena je brza transformacija *trans*-anetola u anisaldehyd tijekom skladištenja eteričnog ulja komorača pri 25 °C. Prinos eteričnog ulja postupno opada tijekom starenja te je nakon tri godine početna vrijednost smanjena na ispod 20 mL/kg, što je donja granica za prinos eteričnog ulja koju daje Europska farmakopeja za kvalitetu plodova komorača. Šest godina nakon žetve, prinos se smanji ispod polovice izvornog sadržaja (Najdoska – Bogdanov i sur., 2016)

U Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o dodacima prehrani na listi dopuštenih biljnih vrsta nalazi se obični komorač te se navodi kako eterično ulje komorača nije dopušteno za uporabu u dodacima prehrani (Pravilnik, 2013b). U Pravilniku o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno navodi se kako je eterično ulje običnog komorača (lat. *Foeniculum vulgare*) dopušteno s ograničenjem iz članka 9. koje navodi sljedeće: „Ministarstvo će uvrstiti u program monitoringa dodatke prehrani koji u svom sastavu imaju eterična ulja navedena u Prilogu II. ovoga Pravilnika, nakon pribavljenog stručnog mišljenja Povjerenstva za dodatke prehrani, zdravstvene tvrdnje i tvari koje se mogu dodavati hrani, sukladno odredbama pravilnika kojima su propisani uvjeti za uvrštavanje u program monitoringa podataka

prehrani. U slučaju kada je stručno mišljenje Povjerenstva iz stavka 2. ovog članka negativno, Ministarstvo će rješenjem odbiti uvrštavanje u program monitoringa tog dodatka prehrani (Pravilnik, 2013c).”

3.5.4. Eterično ulje plodova mirte

Prinos eteričnog ulja iz plodova mirte iznosi 0,1 % te su u eteričnom ulju mirte identificirane 24 komponente, što predstavlja 89,5 % ukupne količine. Glavni spojevi su linalol (36,2 %), estragol (18,4 %) i 1,8-cineol (11,4 %). Plodovi su bogati oksigeniranim monoterpenima, čiji je sadržaj 71,2 %, a sadržaj seskviterpena iznosi 16 % (Brada i sur., 2012). Optimalni uvjeti za superkritičnu ekstrakciju plodova mirte su temperatura od 45 °C, tlak od 23 MPa, protok scCO₂ od 0,3 kg/h te protok otapala (etanola) od 0,09 kg/h (Pereira i sur., 2015).

U Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o dodacima prehrani na listi dopuštenih biljnih vrsta nalazi se mirta te se navodi kako eterično ulje mirte nije dopušteno za uporabu u dodacima prehrani (Pravilnik, 2013b). U Pravilniku o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno navodi se kako je eterično ulje mirte (lat. *Myrtus communis*) dopušteno s ograničenjem iz članka 9. te se ne preporuča trudnicama i dojiljama (Pravilnik, 2013c).

3.5.5. Ulje plodova i sjemenki pasjeg trna

Prinos ulja dobivenog superkritičnom ekstrakcijom CO₂ iz sjemenki pasjeg trna iznosi 99,3 – 109,3 mg/g sirovine, ovisno o uvjetima ekstrakcije. Prosječni prinos β -sitosterola je 0,31 mg/g sjemena, a maksimalna koncentracija β -sitosterola u ekstraktu postignuta je pri tlaku od 15 MPa te pri temperaturi od 40 °C (Sajfrtova i sur., 2010). Ulje plodova pasjeg trna sadrži visok udio palmitoleinske (39 %) i palmitinske (29 %) kiseline, a ukupni sadržaj α - i γ -tokoferola iznosi 170 mg/100 g ulja sjemenki i pulpe pasjeg trna (Yang i sur., 2011).

U Pravilniku o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno navodi se kako je pasji trn dozvoljena biljna vrsta bez ikakvih ograničenja (Pravilnik 2013c). U Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o dodacima prehrani na listi dopuštenih biljnih vrsta nalazi se pasji trn te ga se može upotrebljavati bez ikakvih ograničenja (Pravilnik, 2013b).

3.5.6. Komina pasjeg trna

Osim ulja pasjeg trna, koje je glavni proizvod procesa superkritične ekstrakcije, vrijedan nusproizvod je i komina dobivena nakon SFE. Komina nakon provedene SFE sadrži 11,56 % celuloze, 15,0 – 21,9 % sirovih vlakana, 14,78 % proteina, 5,68 % vlage i 3,16 %

pepela. Preostalo ulje u komini nakon SFE iznosi $0,58 \pm 0,09$ %. Ovaj potencijalno vrijedan nusprodukt mogao bi se miješati s drugim proizvodima ili dalje koristiti u prehrambenoj ili farmaceutskoj industriji (Pavlović i sur., 2016).

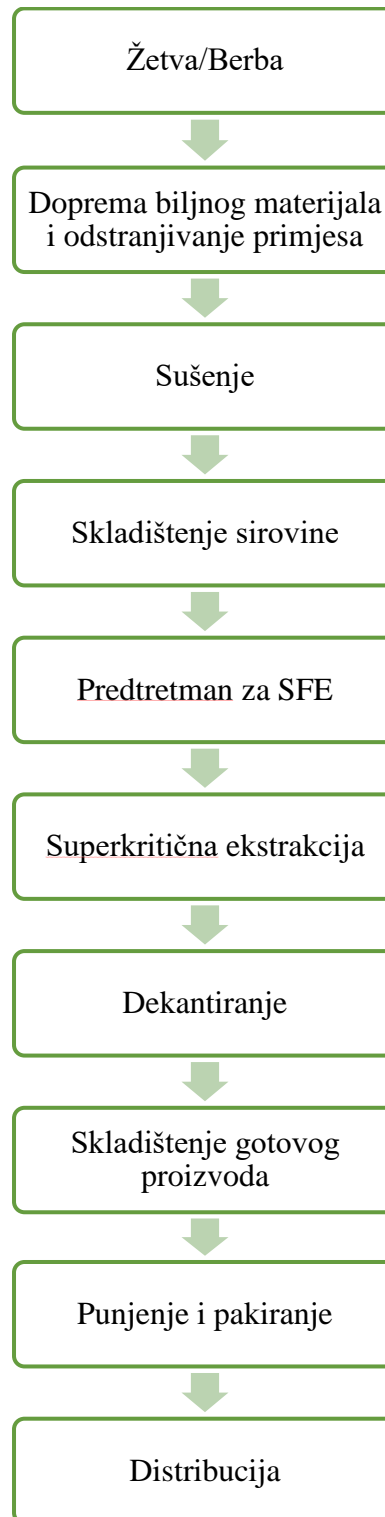
4. REZULTATI I RASPRAVA

Pogon za proizvodnju superkritičnih ekstrakata kapaciteta prerade 717,12 t sirovine godišnje smješten je u Zadarskoj županiji koju karakteriziraju idealni agro-klimatski uvjeti te prirodno bogatstvo različitim aromatskim i ljekovitim biljem. Ekstrakcija superkritičnim fluidima odabrana je kao metoda dobivanja CO₂ apsoluta i eteričnih ulja, budući da ova tehnologija osigurava učinkovitu i brzu ekstrakciju, zahtijeva samo umjerene temperature te izbjegava korištenje štetnih organskih otapala. Tehnologija ne predstavlja opasnost za okoliš te u dobivenim ekstraktima nema ostataka otapala. Dobiveni ekstrakti su mirisom i okusom vrlo slični onima u prirodi te se uporaba scCO₂ općenito smatra sigurnom (GRAS) za hranu i lijekove.

U ovom poglavlju definirani su detaljni opisi i blok-sheme tehnološkog procesa za dobivanje superkritičnih ekstrakata, naveden je popis uređaja i opreme, popis prostorija i potrebe za radnom snagom, kao i energetska te materijalna bilanca. Osim navedenoga, detaljno je izrađen tlocrt pogona.

4.1. BLOK-SHEMA PROIZVODNJE

Na slici 9 prikazana je blok-shema tehnološkog procesa za dobivanje superkritičnih ekstrakata iz sjemenki komorača, plodova mirte te plodova pasjeg trna.



Slika 9. Blok-shema tehnološkog procesa za dobivanje superkričnih ekstrakata iz sjemenki komorača, plodova mirte te plodova pasjeg trna (vlastita shema)

4.2. OPIS TEHNOLOŠKOG PROCESA

4.2.1. Žetva/berba

Žetva plodova komorača provodi se kada su plodovi još nezreli, odnosno kada barem 45-50 % plodova biva u stadiju voštane zriobe, tj. tehnološke zrelosti jer tada plodovi sadrže najviše eteričnog ulja. U prvoj godini uzgoja žetva se obavlja krajem rujna ili početkom listopada primjenom žitnih kombajna (Žutić, 2014). Međutim, kvalitetnija je žetva višegodišnjih usjeva jer se vrši tijekom suhих ljetnih dana, tj. početkom rujna (Šilješ i sur., 1992). Samo s višegodišnjih usjeva ubire se plod za sjeme te se žanje kada više od 50 % plodova biva u stadiju tehnološke zrelosti, odnosno nešto kasnije nego pri žetvi plodova (Šilješ i sur., 1992).

Prema Mulasu (2012), berba plodova mirte može biti mehanička i ručna, a za industrijske potrebe berba se obavlja pomoću kombajna za berbu grožđa ili tresaćima. Tuberoso i sur. (2008) navode kako se berba plodova mirte obavlja u prosincu, u vrijeme tehnološke zrelosti plodova, kada su one potpuno tamnoljubičasto pigmentirane. Fadda i Mulas (2010) navode kako je s tehnološkog aspekta optimalno vrijeme berbe povezano s vremenom najvećeg nakupljanja antocijana te smanjenja sadržaja tanina u plodovima (Tuberoso i sur., 2008).

Berba plodova pasjeg trna vrlo je zahtjevna jer su plodovi čvrsto skupljeni uz grane, a obavlja se u razdoblju od srpnja do zime, ovisno o sorti. Najčešće se obavlja ručno ili uz korištenje alata, međutim to je dugotrajan i iscrpan posao. Razvile su se mehaničke tehnike berbe koje podrazumijevaju primjenu kombajna, tresaća grana te vakuumskih usisnih uređaja (Fu i sur., 2014).

4.2.2. Doprema biljnog materijala i odstranjivanje primjese

Nakon provedene žetve komorača, nužno je odstraniti primjese poput neadekvatnih zrna te zelenih dijelova (Šilješ i sur., 1992).

Tuberoso i sur. (2008) navode kako se nakon berbe plodovi mirte ručno proberu te se odstrane strane primjese. Plodovi se od mjesta berbe do sabirnih centara ili proizvodnih pogona transportiraju u kontejnerima koji omogućuju odgovarajuću cirkulaciju zraka i osiguravaju da ostanu cijeli. Plodovi se moraju dostaviti u proizvodne pogone što je prije moguće kako bi prošli provjere prihvatljivosti kojima se provjerava odsutnost plijesni ili bilo kakvih znakova truleži te njihov ispravan stupanj dozrijevanja. Plodovi se moraju oprati u vodi kako bi se uklonile grube nečistoće (npr. prašina, zemlja, itd.).

Po završetku berbe, plodovi pasjeg trna peru se te se uklanjaju nečistoće i neprihvatljivi plodovi. Potom se dio plodova zamrzne, a dio se odmah prerađuje (Ivanova i sur., 2019).

Specifikacija sirovina utječe na kvalitetu dobivenih ekstrakata i ukupnu ekonomičnost procesa. Ako je sirovina kontaminirana, bilo otpadnim proizvodima ili materijalima za zaštitu bilja (pesticidima), obično se ne može postići određena razina čistoće u ekstraktu. S druge strane, ako sirovina sadrži nisku koncentraciju tvari za ekstrakciju, ekonomičnost procesa bit će upitna (Knez i sur., 2013).

4.2.3. Sušenje

Budući da ubrani plodovi komorača sadrže oko 30 % vlage, potrebno je osušiti ih u sušari ili stalnim miješanjem u skladištu te što prije otpremiti na daljnju preradu (Žutić, 2014). Šilješ i sur. (1992) navode kako se sjeme može sušiti u termičkoj sušari pri temperaturama do 38 °C. Prinos ploda komorača iznosi od 2,5 – 2,7 t/ha, a prinos eteričnog ulja iznosi 25 – 30 kg/ha. Po jednom hektaru može se postići prinos 1,3 – 1,7 t suhog sjemena komorača (Šilješ i sur., 1992).

Budući da plodovi mirte sadrže $72,0 \pm 2,4$ % vlage (Wannes i sur.), nužno je osušiti ih u termičkoj sušari.

Cjelovite sjemenke pasjeg trna suše se pri temperaturi od 35 ± 2 °C do sadržaja vlage $12 \pm 0,5$ %. Budući da pulpa sadrži visok udio vlage (75 – 79 %) te je stoga mikrobiološki nestabilna, potrebno je sušiti je pri temperaturi od 55 – 60 °C u sušari dok se ne postigne udio vlage od 14,05 %. Eksperimentalno je utvrđeno kako tako osušena pulpa ima mikrobiološku stabilnost tijekom 12 mjeseci (Ivanova i sur., 2019).

Količina vode u biljnom materijalu utječe na ekonomičnost procesa. U biljnom materijalu s većim udjelom vode, relativno visoka topljivost vode u CO₂ znači da se polarne tvari ekstrahiraju pri relativno niskom tlaku. Ako je koncentracija vode u sirovom biljnom materijalu preniska, stanice se mogu skupiti i ometati prijenos mase tvari koje se ekstrahiraju kroz stanične stijenke. Idealan sadržaj vlage za ekstrakciju tvari iz biljnog materijala treba optimirati laboratorijskim ispitivanjima (Knez i sur., 2013).

4.2.4. Skladištenje sirovine

Prema Najdoska – Bogdanov i sur. (2016) plodovi komorača nakon sušenja skladište se u papirnatim vrećicama na suhom i tamnom mjestu pri sobnoj temperaturi od 25 ± 4 °C. Osim navedenog, sjeme komorača može se skladištiti tijekom razdoblja od dvanaest mjeseci u

staklenim posudama u laboratorijskim uvjetima ili u hladnoj komori pri temperaturi od 15,7 °C te relativnoj vlažnosti od 60 %, pri čemu ne dolazi do gubitka početne kvalitete. Za dulje skladištenje sjemena komorača nije prikladna upotreba pamučnih vrećica kao ni višeslojne papirne ambalaže (Rubim i sur., 2013).

Jedna od mogućnosti skladištenja plodova mirte jest skladištenje pri temperaturi od 2 °C, koncentraciji kisika od 60 – 80 % tijekom 20 dana. Tako skladišteni plodovi imaju dobru kvalitetu te sadrže veće koncentracije antocijana i fenola (Fadda i sur, 2016). Budući da plodovi mirte nakon sušenja sadrže nizak udio vode, može ih se skladištiti pri sobnoj temperaturi u posudama ili u vrećicama.

Plodovi pasjeg trna kratkog su roka trajanja budući da može doći do njihovog oštećenja ili pojave gljivica. Tijekom transporta i obrade dolazi do promjene teksture, gubitka soka bogatog hranjivim tvarima te gubitka aromatičnih spojeva, stoga je potrebno pravilno skladištiti plodove pasjeg trna kako bi bili dostupni tijekom duljeg vremena. Utvrđeno je kako je zamrzavanje plodova vrlo dobra metoda za očuvanje nutritivne vrijednosti, teksture, kvalitete te sadržaja bioaktivnih tvari. Učinkovito je skladištenje plodova u plastičnim vrećicama pri temperaturama od -18 do -20 °C u zamrzivaču tijekom duljeg vremena, prilikom kojeg ne dolazi do značajnijih gubitaka nutritivno vrijednih sastojaka poput vitamina C te β -karotena (očuvanje sadržaja do 85 %) (Popescu i sur., 2018). Međutim, ukoliko bi se svježi plodovi odmah zamrznuli, voda koja se nalazi u biljnom tkivu i u međustaničnim prostorima prilikom hlađenja prelazi u kristale leda. Posljedično, prilikom superkritične ekstrakcije ekstrahirala bi se voda zajedno s uljem, stoga je najbolje plodove najprije osušiti u sušari pa ih potom zamrznuti i tako skladištiti.

4.2.5. Predtretman za superkritičnu ekstrakciju

Listićanje u mlinu na valjke najučinkovitiji je predtretman za povećanje prinosa SFE sjemena komorača. Iz sjemena koje je listićano u mlinu na valjke dobiveni su značajno veći prinosi frakcije eteričnog ulja (za 70 %) i frakcije masnog ulja (za 1 350 %) u odnosu na čitave sjemenke (Ivanović i sur., 2014). Tehnološka operacija mljevenja vrši se kako bi se razorile stanice biljnog tkiva te kako bi se povećala ukupna površina materijala, odnosno površina kroz koju se vrši ekspanzija ulja prilikom ekstrakcije. Nakon mljevenja, samljevene sjemenke komorača prosijavaju se te potom slijedi punjenje ekstraktora.

Prije provedbe ekstrakcije cijeli plodovi mirte sa sjemenkama i perikarpom melju se u električnom mlinu (Wannes i sur.), potom se prosijavaju te slijedi punjenje ekstraktora.

Osušeni i zamrznuti plodovi pasjeg trna (pulpa i sjemenke) melju se u električnom mlinu potom se prosijavaju te slijedi punjenje ekstraktora.

4.2.6. Superkrična ekstrakcija

Postupak superkrične ekstrakcije odvija se na sljedeći način:

Iz spremnika (boce) u kojem se nalazi ugljikov dioksid (CO_2) u tekućem stanju dolazi do visokotlačne pumpe, gdje se vrši kompresija plina do željenog tlaka koji je viši od kritičnog (73,8 bar). Tekući CO_2 pod visokim pritiskom zagrijava se na željenu temperaturu višu od kritične (31,1 °C). Superkrični fluid prolazi kroz spremnik za ekstrakciju unutar kojeg se nalazi osušeni i samljeveni materijal za ekstrakciju te se ekstrakcija vrši na temelju topljivosti. Fluid tada otapa ulje koje se zatim oslobađa u separatoru. Potom slijedi smanjenje tlaka kako bi se izdvojila otopljena tvar iz otopine uslijed gubitka njezine topljivosti u fluidu. CO_2 odlazi iz separatora u plinovitom stanju, zahvaljujući toplini koju dovodi grijač. Plinoviti CO_2 zatim se prenosi u kondenzator gdje postaje tekući te se ponovno vraća u spremnik. Time se zatvara procesni ciklus (Fiori, 2010).

Sjeme komorača upotrebljava se za ekstrakciju komercijalno vrijednog eteričnog ulja pri uvjetima tlaka od 9 MPa i temperature od 40 °C te za ekstrakciju masnog ulja pri tlaku od 25 MPa i temperature od 40 °C (Ivanović i sur., 2014).

Optimalni uvjeti za superkričnu ekstrakciju plodova mirte su temperatura od 45 °C, tlak od 23 MPa, protok scCO_2 od 0,3 kg/h te protok otapala (etanola) od 0,09 kg/h (Preira i sur., 2015).

Superkrična ekstrakcija plodova pasjeg trna provodi se pri tlaku od 30 MPa, temperaturi od 40 °C i brzini protoka CO_2 od 2 kg/h tijekom 2 h dok se ne ekstrahira cijela količina ulja. Komina, koja zaostaje nakon superkrične ekstrakcije s CO_2 , može se upotrijebiti kao nusprodukt za proizvodnju formulacija bogatih hranjivim tvarima zbog svog sadržaja (Pavlović i sur., 2016). Komina pasjeg trna otpremat će se u druge proizvodne pogone u plastičnim kutijama.

Po završetku ekstrakcije, dobivena ulja pune se u spremnike od nehrđajućeg čelika nakon čega slijedi odležavanje.

4.2.7. Dekantiranje

Eterična ulja dobivena superkričnom ekstrakcijom sadrže određeni zaostali udio vode koja se dekantiranjem otklanja nakon duljeg stajanja u prikladnim posudama. Kako bi se sirova eterična ulja mogla čuvati dulje od mjesec dana, nužno je osušiti ih primjenom bezvodnog

natrijevog sulfata te ih čuvati u posudama bez kisika, budući da je većina eteričnih ulja podložna oksidaciji. Zbog toga se posude s eteričnim uljima pune u prisutnosti inertnog dušika ili ugljikovog dioksida. Osim navedenog, moguća je stabilizacija eteričnih ulja različitim smjesama antioksidansa (Šilješ i sur., 1992).

4.2.8. Skladištenje proizvoda

Kako bi eterična ulja imala očuvanu kvalitetu, od iznimne je važnosti kontaktni materijal posude u kojoj se čuvaju. Nužno je da materijal spremnika bude inertan. Najčešće se eterična ulja čuvaju u posudama od nehrđajućeg čelika tipa AISI 304L, a rjeđe u skupljoj varijanti nehrđajućeg čelika tipa AISI 316L. Mogu se čuvati i u spremnicima od aluminija, kositra ili u posudama presvučenim polimerima. Važna je i temperatura skladištenja koja bi trebala biti u rasponu od 15 – 20 °C. Nije poželjno skladištenje na temperaturama ispod 10 °C jer može doći do kondenzacije vode unutar spremnika te kontaminacije eteričnih ulja vodom ukoliko spremnik u kojem se nalazi eterično ulje nije do kraja napunjen (Marković, 2021).

4.2.9. Punjenje i pakiranje

Budući da eterična ulja podliježu oksidaciji, potrebno je puniti ih u boce načinjene od tamnog stakla, u aseptične spremnike od nehrđajućeg čelika zaštićene od utjecaja svjetla ili u polimernu ambalažu s odgovarajućom zaštitom od svjetlosti i kisika. Nakon ekstrakcije, ulje se puni u ambalažu i zatvara, a potom slijedi etiketiranje (Suić, 2017).

Oznake koje mora sadržavati eterično ulje su:

- Znanstveni naziv biljke iz koje je ulje izolirano
- Tip ili kemotip biljke
- Primjena eteričnog ulja
- Način proizvodnje
- Dodatak konzervansa te u kojoj koncentraciji
- Dodatak antioksidansa te u kojoj koncentraciji
- Dodatni postupci obrade koji nisu navedeni u samoj definiciji eteričnog ulja (Štefanac, 2018).

Eterična ulja dobivena superkritičnom ekstrakcijom pakirat će se u staklene bočice načinjene od tamnog stakla volumena 30, 50 te 100 mL kako je prikazano na slici 10 te će se pakirati u spremnike od nehrđajućeg čelika volumena 5, 10 i 25 L, kako bi se mogla prodavati i u rinfuzi. Komina pasjeg trna će se transportirati u plastičnim kutijama kupcima.



Slika 10. Primjer pakovanja eteričnog ulja (Alibaba, 2022)

4.3. TEHNOLOŠKI UREĐAJI I OPREMA

4.3.1. Popis uređaja i tehnološke opreme

Popis uređaja i tehnološke opreme pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata (CO₂ apsoluti i eterična ulja) prikazan je u tablici 1. Uređaji su izrađeni od nehrđajućeg čelika te su odabrani prema potrebi za dnevnu proizvodnju kroz 8-satno radno vrijeme.

Tablica 1. Popis uređaja i opreme u pogonu

Količina	Vrsta opreme	Dimenzije (mm) Duljina × visina × širina
1	Podna vaga	1 250 × 50 × 1 250
1	Vibrirajući stol za sortiranje	3 190 × 990 × 800
1	Stroj za pranje	4 300 × 1 250 × 1 600
1	Stroj za uklanjanje površinske vode	3 000 × 1 200 × 1 600
1	Termička sušara	1 100 × 2 800 × 3 000 (dubina x visina x širina)
2	Hladna komora	-
1	Električni mlin	315 × 970 × 670
1	Mlin na valjke	-
1	Električni mlin	-
3	Uređaj za superkritičnu ekstrakciju	2 400 × 4 000 × 6 000 (dubina x visina x širina)
3	Uređaj za dekantiranje – trikanter	700 × 700 × 2500 (dubina x visina x širina)
1	Automatska punilica	1 200 × 440 × 300
1	Etiketirka	2 000 × 800 × 1 650
3	Inox spremnik za superkritični ekstrakt	V(spremnik) = 200 L R = 510 mm, visina = 1 550 mm

Transportna oprema i uređaji potrebni su za vanjski i unutarnji transport sirovina i gotovih proizvoda. Vanjski transport podrazumijeva kretanje materijala od plantaža mirte, komorača i pasjeg trna do proizvodnog pogona ili od proizvodnog pogona do naručitelja. Unutarnji transport podrazumijeva kretanje materijala unutar prostora pogona. Popis transportne opreme prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Popis transportne opreme

Količina	Vrsta opreme	Namjena	Kapacitet
1	Kombajn	Žetva sirovina Transport do pogona	Volumen spremnika (L): 2 200
2	Ručni viličar	Transport sirovina i gotovih proizvoda unutar pogona	Dimenzije (D × V × Š) (mm): 550 × 1 150 × 800
1	Električni viličar	Transport paleta u skladištu	Kapacitet: 1 200 – 2 000 kg Visina dizanja: 6 m
6	Kolica za sirovinu	Prijevoz samljevenih i osušenih sirovina od mlina do transportera	Volumen (L): 200
1	Transporter	Prijenos samljevenih i osušenih sirovina iz kolica u ekstraktor	Dimenzije (D × V × Š) (mm): 3 000 × 2 500 × 300

U prostoru pogona smješten je laboratorij unutar kojega se provodi kontrola kvalitete dostavljenih sirovina (udio vlage, ulja) te gotovih proizvoda (sastav masnih kiselina, ukupni hlapivi spojevi) te se provjerava iskorištenje SFE. Popis laboratorijske opreme naveden je u tablici 3.

Tablica 3. Popis laboratorijske opreme

Količina	Vrsta opreme	Namjena	DIMENZIJE (duljina × visina × širina) [mm]
1	Vaga	Precizno vaganje	165 × 165
1	Električni mlinac	Mljevenje sirovina	104 × 182 × 104
1	Halogeni vlagomjer	Određivanje udjela vlage u sirovinama	Maksimalni kapacitet: 200 g
1	Soxtec	Određivanje udjela ulja u sirovinama	Kapacitet: 30 – 36 uzoraka / dan
1	Plinski kromatograf + PC	Određivanje sastava masnih kiselina i ukupnih hlapivih spojeva	-
1	Hladnjak i zamrzivač	Pohrana uzoraka	700 × 800 × 540
2	Skladišna polica i ormarić	Odlaganje laboratorijskog pribora, posuđa, reagensa i otapala	1 500 × 750 × 400

4.3.2. Opis uređaja i opreme

Uređaj za žetvu

Kombajn (slika 11) namijenjen je žetvi sirovina (plodovi komorača, plodovi mirte, plodovi pasjeg trna). Predstavlja jednostavniji i brži način prikupljanja sirovina koje se prikupljaju u spremniku i dovoze do pogona. Kombajn je potreban samo za vrijeme žetve koje se razlikuje za svaku pojedinu sirovinu, stoga je dovoljan jedan ovakav uređaj.

Tehnički podaci:

Tip: 6000

Volumen spremnika (L): 2 200

Proizvođač: Agrosad Germany



Slika 11. Kombajn (AGROSAD, 2022)

Podna vaga

Podna vaga (slika 12) namijenjena je vaganju sirovina koje dopiju u pogon. Male je ukupne visine od 50 mm, što omogućuje vrlo praktičan i lak utovar. Sadrži LCD zaslon na kojem se očitava masa.

Tehnički podaci:

Tip: BUA231-EES1500

Dimenzije platforme (duljina × visina × širina) (mm): 1 250 x 50 x 1 250

Maksimalni kapacitet (kg): 1 500

Proizvođač: Mettler Toledo d.o.o.



Slika 12. Podna vaga (METTLER TOLEDO, 2022)

Vibrirajući stol za sortiranje

Vibrirajući stol za sortiranje (slika 13) omogućuje učinkovito ručno sortiranje i uklanjanje oštećenih sirovina. Nježni transport vibrirajućim gibanjem štiti plodove od oštećenja i omogućuje pažljiv vizualni pregled da ostanu samo sirovine koje su u savršenom stanju kako bi se ispunili proizvodni ciljevi.

Tehnički podaci:

Tip: SRAML VT

Dimenzije (duljina x visina x širina) (mm): 3 190 × 990 × 800

Kapacitet (kg/h): 1 000 – 6 000

Proizvođač: Šraml d.o.o.



Slika 13. Vibrirajući stol za sortiranje (Šraml, 2022)

Stroj za pranje

Stroj za pranje (slika 14) namijenjen je za uklanjanje nečistoća s površine plodova mirte i plodova pasjeg trna. Sastoji se od spremnika za pranje, transportne trake, mlaznica za prskanje, spremnika za pumpu te upravljačke ploče. Stroj radi na način da se ručno ili pomoću transportne trake utovari sirovina u spremnik za pranje te se pere vodom koja se raspršuje iz

mlaznica. Mlaznice čiste površinu sirovine i uzrokuju njihovu rotaciju te se na taj način osigurava optimalan rezultat pranja. Pomoću transportne trake sirovina odlazi iz spremnika za pranje te se skuplja u spremnicima.

Tehnički podaci:

Tip: MFW 042

Vrijeme pranja (s): 30 – 180

Dimenzije (duljina x visina x širina) (mm): 4 300 × 1 250 × 1 600

Proizvođač: JBT



Slika 14. Stroj za pranje (JBT FTNON, 2022)

Stroj za uklanjanje površinske vode

Ovaj stroj za uklanjanje površinske vode (slika 15) učinkovito uklanja kapljice vode na površini plodova mirte i plodova pasjeg trna. Stroj je opremljen ventilatorom koji propuhuje sirovine zrakom za sušenje sobne temperature te se na taj način osigurava zaštita boje i kvalitete sirovine.

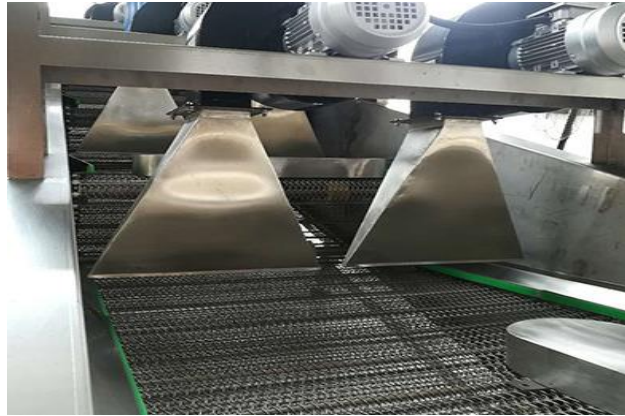
Tehnički podaci:

TIP: WES-FG3000

Dimenzije (duljina x visina x širina) (mm): 3 000 × 1 200 × 1 600

Snaga (kWh): 7,5

Proizvođač: Henan Wealth Machinery Co.



Slika 15. Stroj za uklanjanje površinske vode (Henan Wealth Machinery Co., 2022)

Termička sušara

Sušara (slika 16) je opremljena sustavom za raspodjelu zraka što omogućuje jednoliku raspodjelu zraka po cijeloj sušari te ravnomjerno sušenje materijala. Komora sušare izrađena je od poliuretanskih izolacijskih panela koji su obostrano obloženi pocinčanim limom čime se postiže kvalitetna toplinska izolacija te se toplinski gubici svode na minimum što sušenje čini ekonomičnim. Svi ostali elementi načinjeni su od nehrđajućeg čelika (inox). Sve značajke procesa poput temperature, relativne vlažnosti zraka, vremena preostalog do kraja sušenja očitavaju se na digitalnom displeju. Energenti za rad sušare su plin ili ulje. Sušara je potrebna za sušenje komorača, plodova mirte te plodova pasjeg trna koji će se sušiti raspodijeljeni po regalima.

Proces sušenja odvija se na sljedeći način: strujanje zraka u sušari ostvaruje se pomoću ventilatora, zagrijani zrak ulazi u radni prostor gdje se nalaze ladice sa sirovinom koja se suši. Strujeći između ladica, zrak opstrujava sirovinu koja se na njima nalazi, preuzimajući na sebe vlagu koja izlazi iz sirovine. Budući da se zrak na taj način zasićuje vlagom, dio zasićenog zraka mora se odvesti u okolinu. Odvedeni zrak nadomješta se istom količinom svježeg zraka, koji ulazi u sušaru iz prostorije gdje je smještena sušara. Dimni plinovi nastali izgaranjem u ložištu, pomoću pretlačnog plinskog ili uljnog plamenika, dimovodom se odvede u okolinu.

Tehnički podaci:

Tip: KSVP 40

Dimenzije (dubina x visina x širina) (mm): 1 100 × 2 800 × 3 000

Ukupna površina ladica (m²): 40

Snaga grijača (Kw): 25

Proizvođač: Euclid d.o.o.



Slika 16. Termička sušara (Euclid, 2022)

Hladna komora

Za skladištenje komorača potrebna je hladna komora (slika 17) u kojoj se temperatura održava na 15,7 °C te relativna vlažnost na 60 %, budući da su to optimalni uvjeti za skladištenje komorača. Komorač bi se skladištio u staklenim posudama na policama komore.

Kako bi se skladištili osušeni plodovi pasjeg trna, potrebno je držati ih u plastičnim vrećicama na policama komore pri temperaturi od -20 °C. Za navedene potrebe služiti će dvije komore, manja komora kapaciteta 6,5 m² bit će podešena na temperaturu od 15,7 °C, a veća komora kapaciteta 16,2 m² služiti će za skladištenje plodova pasjeg trna pri temperaturi od -20 °C.

Tehnički podaci:

Tip: HH

Kapaciteti (m²): 6,5 i 16,2

Temperaturni raspon: -30 do 80 °C

Raspon relativne vlažnosti: 10 do 95 %

Proizvođač: HITACHI



Slika 17. Hladna komora (HITACHI, 2022)

Mlin

Mlin (slika 18) namijenjen je za usitnjavanje sirovina te tehnološka operacija mljevenja služi kao predtretman za ekstrakciju superkritičnim CO₂. Za mljevenje komorača upotrebljava se mlin na valjke, za plodove mirte i pasjeg trna električni mlin. Nakon mljevenja provodi se prosijavanje.

Tehnički podaci:

Tip: 6FP180M

Dimenzije (dubina x visina x širina) (mm): 315 × 970 × 670

Kapacitet (kg/h): 40 – 120

Utrošak energije (kWh): 0,9 – 1,05 / 100 kg

Proizvođač: Henan Jinfuda Trading Co.



Slika 18. Električni mlin (Henan Jinfuda Trading Co.,2022)

Uređaj za superkritičnu ekstrakciju

Uređaj za SFE (slika 19) sastoji se od dvije posude za ekstrakciju u koje se može unijeti 2×240 kg samljevane i prosijane sirovine. Uređaj sadrži automatizirane ventile za prebacivanje posuda za ekstrakciju, mjerače protoka i separatore. Moguć je rad bez nadzora te automatizirano prikupljanje ekstrakta. Pojedina ekstrakcija traje 4 sata, a punjenje ekstraktora vrši se ručno.

Tehnički podaci:

Tip: Supercritical fluid machine 2×400 L, 400 bar – 1 000 bar

CO₂ protok (kg/h): 1 500 pri 1 000 bar; 2500 pri 400 bar

Maksimalni tlak (bar): 1 000

Maksimalna temperatura (°C): 100

Proizvođač: Extratex



Slika 19. Uređaj za superkritičnu ekstrakciju (Extratex, 2022)

Uređaj za dekantiranje – trikanter

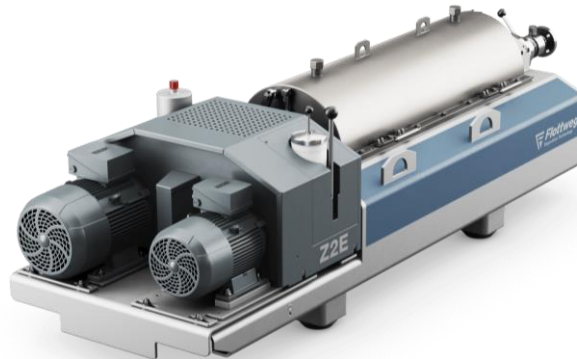
Flottwegov trikanter (slika 20) uređaj je koji provodi trofazno odvajanje, tj. istovremeno odvajanje dviju tekućina različite gustoće koje se ne miješaju i jedne krute faze, pod uvjetom da je čvrsta faza najteža faza. Glavna razlika od dekantera je odvojeno pražnjenje dviju tekućih faza. Za potrebe rada pogona upotrijebit će se jedan ovakav uređaj.

Tehnički podaci:

Tip: Z2E

Dimenzije (dubina x visina x širina) (mm): 700 × 700 × 2 500

Proizvođač: Flottweg



Slika 20. Trikanter za odvajanje ulja i vode (Flottweg, 2022)

Automatska punilica

Automatska punilica prikazana je na slici 21. Peristaltička pumpa sa šest mlaznica dizajnirana je s automatskom transportnom trakom za automatizirano punjenje. Pogodna je za tekućine malih volumena poput eteričnog ulja. Svaka mlaznica ovog stroja može se kontrolirati zasebno.

Tehnički podaci:

Tip: ZS-DTPP6B

Dimenzije (duljina x širina x visina) (mm): 1 200 × 440 × 300

Kapacitet: 30-50 bočica u minuti

Proizvođač: ZONESUN



Slika 21. Automatska punilica (Zonesun, 2022)

Etiketirka

Uređaj je namijenjen automatskom etiketiranju bočica u kojima se nalaze superkritični ekstrakti. Etiketirka je prikazana na slici 22.

Tehnički podaci

Tip: RF-200

Dimenzije (duljina x širina x visina) (mm): 2 000 × 800 × 1 650

Kapacitet: 25 – 45 bočica po minuti

Proizvođač: RIFU



Slika 22. Etiketirka (RIFU, 2022)

CIP sustav za čišćenje i sanitaciju opreme

CIP (eng. *Cleaning In Place*) je mobilni uređaj za čišćenje i sanitaciju opreme prikazan na slici 23. Ciklus čišćenja i dezinfekcije sastoji se od sljedećih koraka: ispiranje, čišćenje, ispiranje, dezinfekcija, ispiranje, neutralizacija. Uređaj se sastoji od jedne posude od nehrđajućeg čelika volumena 100 L i jedne posude za neutralizaciju (53 L), jedne centrifugalne pumpe, električne upravljačke ploče, ručnih ventila i svih instalacijskih cijevi. Ova vrsta CIP stanice preporučuje se za čišćenje i sanitaciju cjevovoda, punilica, ventila i drugih objekata koji dolaze u kontakt s pićima ili hranom.

Tehnički podaci:

Tip: CIP-101-304

Dimenzije (dubina x širina x visina) (mm): 573 × 916 × 1 451

Proizvođač: CZECH brewery system



Slika 23. CIP – uređaj (CZECH brewery system, 2022)

4.4. MATERIJALNA BILANCA TEHNOLOŠKOG PROCESA PROIZVODNJE

Materijalna bilanca izrađena je na temelju 8-satnog radnog vremena te 250 radnih dana godišnje prema specifikacijama uređaja za superkritičnu ekstrakciju kako ih je naveo proizvođač Extratex (2022). Uređaj za superkritičnu ekstrakciju sadrži dva ekstrakcijska spremnika kapaciteta svaki po 240 kg, što iznosi 480 kg. Vrijeme potrebno za jednu ekstrakciju iznosi 4 h, što znači da se dnevno mogu provesti dvije ekstrakcije za pojedinu sirovinu, odnosno može se preraditi 960 kg osušene i samljevene sirovine.

Godišnje je potrebno preraditi 113,83 t sjemenki komorača, 284,5 t plodova mirte te 318,72 t plodova pasjeg trna. Budući da komorač sadrži 30 % vlage, nakon sušenja je potrebno proizvesti superkritični ekstrakt iz 79,68 t osušenih i samljevenih sjemenki komorača. Budući da plodovi mirte sadrže 72 % vlage, nakon sušenja potrebno je proizvesti superkritični ekstrakt iz 79,68 t osušenih i samljevenih plodova mirte. Budući da plodovi pasjeg trna sadrže 75 % vlage, nakon sušenja je potrebno proizvesti superkritični ekstrakt iz 79,68 t osušenih i samljevenih plodova pasjeg trna.

U ekstrakcijske posude napuni se 480 kg sirovine (osušene i samljevene sjemenke komorača, plodovi mirte te plodovi pasjeg trna), podese se optimalni parametri tlaka, protoka CO₂ te temperature za svaku sirovinu i pokrene se ekstrakcija. Iskorištenja superkritičnih ekstrakcija ovise o sirovinama. Iskorištenje ekstrakcije za mirtu iznosi 5 %, za komorač oko 12 % te za plodove pasjeg trna 11,60 %. Ekstrakcijom iz plodova mirte dobije se 3,98 t superkritičnog ekstrakta, iz sjemenki komorača dobije se 9,56 t superkritičnog ekstrakta, a iz plodova pasjeg trna dobije se 9,24 t superkritičnog ekstrakta godišnje. Navedeni podaci prikazani su u tablici 4.

Budući da se u pogonu proizvode ekstrakti iz triju različitih sirovina, a unutar pogona nalazi se jedan uređaj za superkritičnu ekstrakciju, proizvodnja se organizira na način da se 83 dana godišnje utroše na proizvodnju pojedinog ekstrakta.

Dnevni kapacitet postrojenja iznosi 960 kg, a sveukupno će se godišnje proizvesti 22,79 t superkritičnih ekstrakata.

Tablica 4. Godišnji kapaciteti proizvodnje pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata

Materijal	Sjemenke komorača	Plodovi mirte	Plodovi pasjeg trna
Sirovina - ulaz (t/god)	113,83	284,57	318,72
Sirovina nakon sušenja (t/god)	79,68	79,68	79,68
Proizvedeni superkritični ekstrakt (t/god)	9,56	3,98	9,24
Proizvedeni nusproizvod (t/god)	-	-	70,44

Obzirom na planirani godišnji kapacitet i broj radnih dana u godini koji iznosi 250 te 8 radnih sati dnevno, definiran je satni kapacitet prerade:

- 1) Linija za proizvodnju superkritičnog ekstrakta sjemenki komorača: 14,4 kg/h
- 2) Linija za proizvodnju superkritičnog ekstrakta plodova mirte: 6 kg/h
- 3) Linija za proizvodnju superkritičnog ekstrakta plodova pasjeg trna: 13,9 kg/h

4.5. ENERGETSKA BILANCA

Tablica 5 prikazuje energetska bilancu koja podrazumijeva snagu uređaja koji se koriste u pogonu. Ukupni zahtjevi za energijom u planiranom objektu iznose 75,56 kW, potrošnja vode iznosi 2,16 m³/h, a potrošnja CO₂ iznosi 1,9 kg/ kg materijala.

Tablica 5. Energetska bilanca

Vrsta opreme	Količina	Instalirana snaga električne energije (kW)	Voda m ³ /h	CO ₂ kg/kg materijala
Vibrirajući stol za sortiranje	1	1,3	-	-
Stroj za pranje	1	-	2	-
Stroj za uklanjanje površinske vode	1	7,5	-	-
Termička sušara	1	25	-	-
Hladna komora	2	16	-	-
Električni mlin	1	2,2	-	-
Valjčani mlin	1	2,2	-	-
Dezintegrator	1	2,2	-	-
Uređaj za superkritičnu ekstrakciju	1	12,8	-	1,9
Automatska punilica	1	0,36	-	-
Etiketirka	1	2	-	-
CIP	1	4	0,16	-
Ukupno:		75,56	2,16	1,9

4.6. TEHNIČKI PARAMETRI PROSTORIJA

U tablici 6 prikazan je popis prostorija s odgovarajućim površinama te potrebama za održavanjem temperature.

Tablica 6. Tehnički parametri prostorija

Pozicija	Prostorija	Površina (m ²)	Temperatura (°C)
1	Prostor za prijem sirovine	87,24	
2	Primarna obrada – uklanjanje primjesa i sušenje	30,15	
3	Skladište sirovine – suho skladište	201,00	16 - 18
4	Sušara	23,90	25 - 60
5	Hladna komora	119,55	-18 – (-20)
6	Superkrična ekstrakcija	39,85	
7	Punionica	23,91	
8	Skladište ambalaže	65,83	
9	Skladište gotovog proizvoda	115,10	
10	Skladište nusproizvoda	52,74	
11	Spremište pribora i sredstava za pranje i sanitaciju	15,94	
12	Punionica viličara	119,60	
13	Odjel za istraživanje i razvoj	47,82	
14	Laboratorij	27,87	
15	Ured tehnologa	16,00	
16	Čajna kuhinja	20,00	
17	Garderobno-sanitarni čvor za muškarce (6 ormarića, 1 WC kabina, pisoar, 1 tuš, 2 umivaonika)	21,70	
18	Garderobno-sanitarni čvor za muškarce (6 ormarića, 2 WC kabine, 1 tuš, 2 umivaonika)	21,70	
19	Predprostor	21,70	

20	Soba za sastanke	26,28	
21	Ured direktora	21,58	
22	Predprostor	21,58	
23	Ured 1	16,00	
24	Ured 2	16,00	
25	Toalet muški	2,20	
26	Toalet ženski	2,20	
UKUPNO:		1 177,79	

4.7. POTREBNA RADNA SNAGA

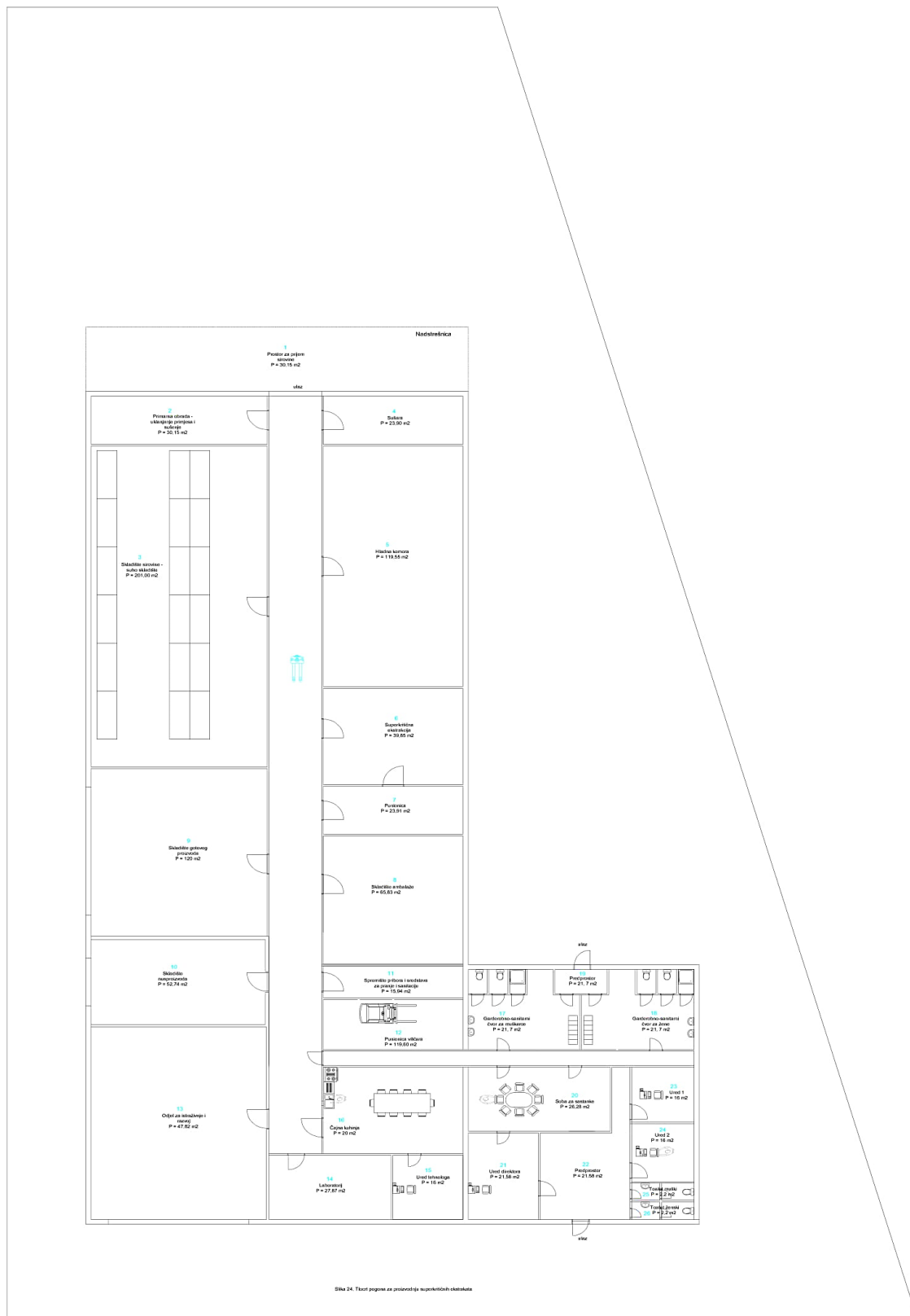
U tablici 7 prikazana su radna mjesta te broj zaposlenih u pogonu. Svi su radnici stalno zaposleni osim radnika na kombajnu koji radi sezonski u doba žetve sirovina.

Tablica 7. Prikaz potrebne radne snage

RADNO MJESTO	BROJ ZAPOSLENIKA
Direktor	1
Tajnica	1
Računovođa	1
Poslovođa	1
Komercijalist (nabava, prodaja)	1
Čistačica	1
Tehnolog (optimizacija i vođenje SFE + analitičar)	2
Rad u pogonu (prihvat sirovine, inspekcija, rad u skladištu, punjenje i etiketiranje, pakiranje)	10
Radnik na kombajnu	1
Održavanje (električar, vodoinstalater)	2
Dostavljač	1
UKUPNO ZAPOSLENIH:	22

4.8. TLOCRT POGONA

Na slici 24 prikazan je tlocrt pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata.



Slika 24. Tlocrt pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata (vlastiti crtež)

5. ZAKLJUČCI

Ovaj rad predstavlja prijedlog tehničko – tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju ekstrakata primjenom superkritičnog CO₂. Prema dobivenim rezultatima zaključeno je sljedeće:

1. Zadarska županija odabrana je kao makrolokacija za smještaj proizvodnog pogona, budući da ima izuzetno povoljan geoprometni položaj te idealne klimatske i pedološke uvjete za razvoj biljne proizvodnje.
2. Za mikrolokaciju odabrana je Poslovna zona Murvica u općini Poličnik površine 3 577 m², što predstavlja dovoljno prostora za izgradnju pogona za proizvodnju superkritičnih ekstrakata uz mogućnost kasnijeg proširenja.
3. Površina jednoetažnog objekta iznosi 1 177,79 m² što uključuje proizvodni i neproizvodni dio. Pogon je projektiran u skladu s propisima prehrambene struke i odgovarajućim građevinskim i higijenskim standardima.
4. Tehnološke linije trebaju zadovoljiti kapacitet prerade od 717,12 t sirovine na godinu, odnosno 113,83 t sjemenki komorača, 284,57 t plodova mirte te 318,72 t plodova pasjeg trna. Elaboratom je predložena potrošnja energenata 75,56 kW električne energije, 2,16 m³/h vode te 1,9 kg CO₂/kg materijala.
5. Proizvodni postupak dobivanja superkritičnih ekstrakata (CO₂ apsoluta i eteričnih ulja) uključuje berbu/žetvu, dopremu biljnog materijala i odstranjivanje primjesa, sušenje, skladištenje sirovine, predtretman za SFE, SFE, dekantiranje, skladištenje gotovog proizvoda, punjenje, pakiranje i distribuciju.
6. Eterična ulja dobivena postupkom SFE pakiraju se u staklene bočice načinjene od tamnog stakla volumena 30, 50 te 100 mL te se pakiraju u spremnike od nehrđajućeg čelika volumena 5, 10 i 25 L, kako bi se mogla prodavati i u rinfuzi. Komina pasjeg trna transportira se u plastičnim kutijama kupcima.
7. Radna snaga s odgovarajućim stupnjem obrazovanja birana je ovisno o zahtjevima pojedinih radnih mjesta te je sukladno tome predviđeno zapošljavanje 22 djelatnika za rad u proizvodnom pogonu.

6. LITERATURA

AGROSAD (2022) Kombajn. <https://agrosad-germany.com/berba-i-transport-grozda/>. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Alibaba (2022) Primjer pakovanja eteričnog ulja. https://www.alibaba.com/product-detail/Popular-design-slant-shoulder-essential-oil_1600127608088.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.60be7431lyDmCS. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Abid H, Hussain A, Ali S (2007) Physicochemical characteristics and fatty acid composition of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides L*) oil. *J Chem Soc Pakistan* **29**, 256-259. <https://jcsp.org.pk/ArticleUpload/1189-5269-1-PB.pdf>

Aladić K (2015) Optimizacija procesa ekstrakcije konopljinog (*Cannabis sativa L.*) ulja superkritičnim CO₂ iz pogače nakon hladnog prešanja (doktorski rad), Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.

Arimboor R, Kumar KS, Arumughan C (2008) Simultaneous estimation of phenolic acids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) using RP-HPLC with DAD. *J Pharmaceut Biomed* **47**, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.11.045>

Balbino S (2016) Tehnološko projektiranje (skripta predavanja), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Balbino S, Repajić M, Obranović M, Medved AM, Tonković P, Dragović – Uzelac V (2021) Characterization of lipid fraction of Apiaceae family seed spices: Impact of species and extraction method. *J Appl Res Med Aromat Plants* **25**, <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2021.100326>.

Barbosa-Cánovas G i López-Gómez A (2005) Food Plant Design, Taylor & Francis, London.

Başer KHC, Buchbauer G (2010) Essential oils: Science, Technology and Applications, CRC Press, Boca Raton.

Batool F, Shah AH, Ahmed SD, Saify ZS, Haleem D (2009) Possible anxiolytic profile of aqueous fruit extracts of a medicinal plant Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides L. spp. Turkestanica*) in experimental models. *Pakistan J Bot* **41**, 2791-2800.

Berk Z (2018) Elements of food plant design. U: Food Process Engineering and Technology, 3.izd., Elsevier, London, str. 657-668.

Bowser TJ (2013) Food Processing Facility Design. U: Kutz M (ured.) Handbook of Farm, Dairy and Food Machinery Engineering, 2. izd., Academic Press, Oklahoma, str. 571-597.

Brada M, Tabti N, Boutoumi H, Wathelet JP, Lognay G (2012) Composition of the essential oil of leaves and berries of Algerian myrtle (*Myrtus communis* L.), *J Essent Oil Res* **24**, 1-3. <https://doi.org/10.1080/10412905.2012.645299>.

Budetić I (2016) Reguliranje eteričnih ulja u Hrvatskoj (diplomski rad), Kemijsko tehnološki fakultet i Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, Split.

Clark JP (2008) Design of a new facility. U: Practical Design, Construction and Operation of Food Facilities, Elsevier, London, str. 35-71.

Clark JP (2009) Food Plant Design. U: Barbosa-Cánovas G (ured.) Food Engineering, 4. izd., EOLSS Publications, Oxford.

Coelho JP, Cristino AF, Matos PG, Rauter AP, Nobre BP, Mendes RL i sur. (2012) Extraction of volatile oil from aromatic plants with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling. *Molecules* **17**, 10550-10573. <https://doi.org/10.3390/molecules170910550>.

CZECH Brewery System (2022) CIP- uređaj. <https://eshop.czechminibreweries.com/hr/product/cip-101/>. Pristupljeno 08. travnja 2022.

Damjanović B, Lepojević Ž, Živković V, Tolić A (2005) Extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with supercritical CO₂: Comparison with hydrodistillation. *Food Chem* **92**, 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.07.019>.

De Oliveira C, da Cruz A, Tavolaro P i Corassin C (2016) Food Safety: Good Manufacturing Practices (GMP), Sanitation Standard Operating Procedures (SSOP), Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP). U: Barros-Velázquez J (ured.) Antimicrobial Food Packaging, Academic Press, Sao Paulo, str. 129-139.

Damjanović B, Lepojević Ž, Živković V, Tolić A (2005) Extraction of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with Supercritical CO₂: Comparison with hydrodistillation. *Food Chem* **92**, 143 - 149. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.07.019>.

Devčić A (2016) Ljekovita svojstva komorača (*Foeniculum vulgare* Mill.) (diplomski rad), Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.

Ekić S (2020) Bioaktivni potencijal sjemenki samoniklog komorača (*Foeniculum vulgare* Mill.) (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Euclid (2022) Termička sušara. http://www.euclid.hr/komorne_susare_voce.html. Pristupljeno 07. travnja 2022. ,

Extratex (2022) <https://www.extratex-sfi.com/en/equipment/extraction>. Pristupljeno 31. ožujka 2022.

Fadda A, Mulas M (2010) Chemical changes during myrtle (*Myrtus communis* L.) fruit development and ripening. *Sci Hort* **125**, 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2010.03.024>

Fadda A, Palma A, D'Aquino S, Mulas M (2017), Effects of Myrtle (*Myrtus communis* L.) Fruit Cold Storage Under Modified Atmosphere on Liqueur Quality. *J Food Process Pres* **41**, <https://doi.org/10.1111/jfpp.12776>

Fiori L (2010) Supercritical extraction of grape seed oil at industrial-scale: Plant and process design, modeling, economic feasibility *Chem Eng Process* **49**, 866–872. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.06.001>

Flottweg (2022) Uređaj za dekantiranje - trikanter. <https://www.flottweg.com/product-lines/tricanter/>. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Franjić J, Horvat G, Krstonošić D (2016) Novo nalazište i sintaksonomske značajke pasjega trna (*Hippophaë rhamnoides* L., *Elaeagnaceae*) u Hrvatskoj. *Šumarski list* **140**, 111-115.

Fu L, Su H, Li R, Cui Y (2014) Harvesting technologies for sea buckthorn fruit. *Engineering in Agriculture, Environment and Food* **7**, 64 – 69. <https://doi.org/10.1016/j.eaef.2013.10.002>

Gardeli C, Papageorgiou V, Mallouchos A, Theodosis K, Komaitis M. (2008) Essential oil composition of *Pistacia lentiscus* L. and *Myrtus communis* L.: Evaluation of antioxidant capacity of methanolic extracts. *Food Chem* **107**, 1120-1130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.09.036>

Gercens K (2011) *Myrtus communis* (blue fruit). <https://www.flickr.com/photos/karlgercens/6420917739>. Pristupljeno 5. travnja 2022.

Giampieri F, Cianciosi D, Forbes-Hernández TY (2020). Myrtle (*Myrtus communis* L.) berries, seeds, leaves, and essential oils: New undiscovered sources of natural compounds with promising health benefits. *Food Frontiers*, 276 - 295. <https://doi.org/10.1002/fft2.3>

Gould WA (1994) Equipment design for food plant sanitation. U: Current Good Manufacturing Practices / Food Plant Sanitation, 2. izd., Woodhead Publishing, Baltimore, str. 75-81.

Grlić Lj (2005). Enciklopedija samoniklog jestivog bilja. Ex libris, Rijeka.

Haloui I, Meniai A (2015) Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil from Algerian Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill). *Journal des Doctoriales*, Sveučilište u Constantinu, El Khorub, Alžir.

Henan Jinfuda Trading Co. (2022) Električni mlin. https://www.alibaba.com/product-detail/Electric-Wheat-rice-bean-Corn-Maize_1600382133972.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.245cf05bHIRuLY. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Henan Wealth Machinery Co. (2022) Stroj za uklanjanje površinske vode. https://www.alibaba.com/product-detail/Ginger-surface-water-removing-drying-machine_1600353647880.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.470d678arCdFCz. Pristupljeno 07. travnja 2022.

HITACHI (2022) Hladna komora. <https://industrial.hitachiaircon.com/en/environmental/testing-chamber/cosmopia-r>. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Horvat G, Aladić K i Jokić S (2017) Supercritical CO₂ extraction pilot plant design – towards IoT integration. *Teh vjesn* **24**, 925-934. <https://doi.org/10.17559/TV-20150311100920>

Ivanova SA, Sergeeva I Y, Starovoytova KV, Tereshchuk LV (2019) Obtaining Functional Products from Sea Buckthorn Berries. *Adv Soc Sci Educ Hum* **298**, 407-411.

Ivanović J, Meyer F, Stamenić M, Jaeger P, Žižović, Eggers R (2014) Retreatment of Natural Materials Used for Supercritical Fluid Extraction of Commercial Phytopharmaceuticals. *Chem Eng Technol* **37**, <https://doi.org/10.1002/ceat.201300715>

JBT FTNON (2022) Stroj za pranje. <https://www.jbtc.com/foodtech/products-and-solutions/products/washers-and-dryers/washers/multifunctional-washer/>. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Jokić S (2018) Agro-otpad kao izvor bioaktivnih sastojaka. U: 11. Stručni skup „Funkcionalna hrana u Hrvatskoj“, Zagreb.

Katastar (2022) <https://www.katastar.hr/en/#/>. Pristupljeno 28. veljače 2022.

Knez Ž, Pantić M, Cör D, Novak Z, Knez Hrnčić M (2019) Are supercritical fluids solvents for the future?. *Chem Eng Process* **141**, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107532>

Knez Ž, Škerget M, Knez Hrnčić M (2013) Principles of supercritical fluid extraction and applications in the food, beverage and nutraceutical industries. U: Rizvi SH (ured.) Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries Woodhead Publishing, Maribor, str. 3-38, <https://doi.org/10.1533/9780857090751.1.3>.

Kovačić S, Nikolić T, Ruščić M, Milović M, Stamenković V, Mihelj D, Jasprica N, Bogdanović S, Topić J (2008) Flora jadranske obale i otoka - 250 najčešćih vrsta, Školska knjiga, Zagreb, str. 108-109.

Lončar D (2022) Zadra nova – Agencija za razvoj Zadarske županije. <http://www.investinzadar-croatia.com/repos/doc/POLICNIK%20-%20Murvica.pdf>. Pristupljeno 31. ožujka 2022.

Lovrić T (2003) Ekstrakcija superkričnim fluidima, Hinus, Zagreb, str. 300-303.

Manickam M, Bhardwaj A, Rahamathulla S, Duraisamy AJ (2018) *Hippophae* sp.: A Boon for High - Altitude Maladies. U: Misra K, Sharma P, Bhardwaj A (ured.) Management of High Altitude Pathophysiology, Academic Press, str. 29-68.

Marković S (2010) Fitoaromaterapija. Cedrus centar, Zagreb, str. 161-164.

Marković S (2021) Obrada i skladištenje. Plantagea. <https://www.plantagea.hr/aromaterapija/obrada-i-skladistenje/>. Pristupljeno 31. ožujka 2022.

Mazzutti S, Curi Pedrosa R. i Salvador Ferreira SR (2021) Green processes in Foodomics. Supercritical Fluid Extraction of Bioactives. U: Cifuentes A (ured.) Comprehensive Foodomics, Elsevier, Madrid, str. 725-743.

METTLER TOLEDO (2022) Podna vaga. https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Industrial_Weighing_Solutions/floor-scales-heavy-duty/floor-scales/bua231-ees1500-30092294.html. Pristupljeno 7. travnja 2022.

Mukhopadhyay M (2009) Extraction and processing with supercritical fluids. *J Chem Technol Biotechnol* **84**, 6-12. <https://doi.org/10.1002/jctb.2072>

Mulas M (2012) The Myrtle (*Myrtus communis* L.) Case: from a Wild Shrub to a New Fruit Crop. *Acta Horti* **948**, 235-242. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2012.948.27>

Najdoska-Bogdanov M, Bogdanov J, Stefova M (2016) Changes in Volatile Compounds during Aging of Sweet Fennel Fruits-Comparison of Hydrodistillation and Static Headspace Sampling Methods. *Natural product communications* **11**, 423-429. <https://doi.org/10.1177/1934578X1601100326>

Nowak S i Winter M (2017) The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as “Processing Solvent” for the Recycling and Sample Preparation of Lithium Ion Battery Electrolytes. *Molecules* **22**, <https://doi.org/10.3390/molecules22030403>

Olas B (2018) The beneficial health aspects of sea buckthorn (*Elaeagnus rhamnoides* (L.) A.Nelson) oil. *J Ethnopharmacol* **213**, 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.11.022>

Pavlović N, Valek Lendić K, Miškulin M, Moslavac T, Jokić S (2016) Supercritical CO₂ Extraction Of Sea Buckthorn. *Hrana u zdravlju i bolesti*, **5**, 55-61.

Pereira P, Cebola MJ, Oliveira MC, Bernardo-Gil MG (2015) Supercritical Fluid Extraction vs Conventional Extraction of Myrtle Leaves and Berries: Comparison of Antioxidant Activity and Identification of Bioactive Compounds, *J Supercrit Fluid*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.006>

Perrut M (2000) Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Ind Eng Chem Res* **39**, 4531-4535. <https://doi.org/10.1021/ie000211c>

Popescu EC, Barascu E, Garnai MC (2018) Effect of freezing and storage on the retention of vitamin C, β -carotene and pectic substances from the sea buckthorn fruits (*Hippophaë rhamnoides* l.). *J Sci Arts* **18**, 481-488.

Pravilnik (2013a) Pravilnik o dodacima prehrani. Narodne novine 126, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2013_10_126_2740.html. Pristupljeno 25. siječnja 2022.

Pravilnik (2013b) Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o dodacima prehrani. Narodne novine 41, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_04_41_777.html. Pristupljeno 25. siječnja 2022.

Pravilnik (2013c) Pravilnik o tvarima koje se mogu dodavati hrani i koristiti u proizvodnji hrane te tvarima čije je korištenje u hrani zabranjeno ili ograničeno. Narodne novine 160, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_12_160_3359.html. Pristupljeno 25. siječnja 2022.

Pravilnik (2015) Pravilnik o pravilima uspostave sustava i postupaka temeljenih na načelima HACCP sustava. Narodne novine 67, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_06_68_1307.html Pristupljeno 30. listopada 2021.

RIFU (2022) Etiketirka. https://www.alibaba.com/product-detail/Lowest-price-full-automatic-round-bottle_60786740456.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.4cb03c65t9fFqJ. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Qamar S, Torres YJM, Parekh HS, Falconer JR (2021) Extraction of medicinal cannabinoids through supercritical carbon dioxide technologies: A review. *J Chromatogr B* **1167**, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122581>

Rafia J, Muhammad AH, Muhammad AA, Rafia R (2020) Fennel. U: Muhammad AH, Haq N, Muhammad MK Hugh JB (ured.) *Medicinal Plants of South Asia*, Elsevier, Faisalabad, str. 241-256, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102659-5.00019-7>.

Rezaei-Chiyaneh E, Amirnia R, Amani Machiani M, Javanmard A, Maggi F, Reza Morshedloo M (2020) Intercropping fennel (*Foeniculum vulgare* L.) with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) as affected by PGPR inoculation: A strategy for improving yield, essential oil and fatty acid composition. *Sci Horti* **261**, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108951>

Rubim RF, Freitas SD, Vieira HD, Gravina GD (2013) Physiological quality of fennel (*Foeniculum vulgare* Miller) seeds stored in different containers and environmental conditions. *J Seed Sci* **35**, 331-339.

Saber JI, Eshra DH (2019) Using Fennel Seeds and their Oil as a Preservative and functional Food to Produce Some Food and Drink Products to Alleviate Cough Symptoms. *Alexandria Sci Exch J* **40**, 406-414. <https://doi.org/10.21608/ASEJAIQJSAE.2019.44629>

Sabir SM, Maqsood H, Ahmed SD, Shah AH, Khan MQ (2005) Chemical and nutritional constituents of Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides ssp. turkestanica*) berries from Pakistan. *Ital J Food Sci*, **17**, 455-462. <http://www.chiriottieditori.it/images/stories/IJFS%20archivio/IJFS174.pdf#page=88>.
Pristupljeno 8. prosinca 2021.

Sajfirtova M, Ličkova I, Wimmerova M, Sovova H, Wimmer Z (2010) β -Sitosterol: Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) Seeds. *Int J Mol Sci* **11**, 1842-1850. <https://doi.org/10.3390/ijms11041842>

Sarma YR, Nirmal Babu K, Aziz S (2014) Spices and Aromatics [online], Academic Press, Calicut, str. 211-234. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52512-3.00153-4>

Sayed-Ahmad B, Talou T, Saad Z, Hijazi A, Merah O (2017) The Apiaceae: Ethnomedicinal family as source for industrial uses. *Ind Crop Prod* **109**, 661-671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.027>.

Segarić D (2012) Zadarska županija, Upravni odjel za poljoprivredu: Program ruralnog razvoja Zadarske županije 2012. – 2014. https://www.zadra.hr/images/dokumenti/izradeni_strateski_dokunmenti/9.pdf.
Pristupljeno 21. veljače 2022.

Sirajudheen A, Nafees A, Nasir AA, Shabana YA, Wagih M (2016) Myrtle (*Myrtus communis* L.) Oils. U: Preedy VR (ured.) Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, Academic Press, London, str. 581-592.

Suić D (2017) Elaborat tehničko-tehnološkog rješenja pogona za proizvodnju hladno prešanih i nerafiniranih ulja (diplomski rad). Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Şan B, Nurhan Yildirim A, Polat M, Yildirim F (2015) Chemical Compositions of Myrtle (*Myrtus communis* L.) Genotypes Having Bluish-Black and Yellowish-White Fruits. *Erwerbs-Obstbau* **57**, 203-210. <https://doi.org/10.1007/s10341-015-0254-6>.

Šilješ I, Grozdanić Đ, Grgesina I (1992) Poznavanje, uzgoj i prerada ljekovitog bilja, Školska knjiga, Zagreb, str. 53-58.

Škevin D (2021) Kemija i tehnologija ulja i masti (skripta s predavanja). Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Šraml (2022) Vibrirajući stol za sortiranje, <https://sraml.com/product-category/winemaking/dosing-and-sorting/vibrating-sorting-tables/>, Pristupljeno 7. travnja 2022.

Štefanac D (2018) Kemijski sastav i biološka aktivnost eteričnih ulja (diplomski rad). Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, Split.

Telci Ā, Demirtař Ā, řahin A (2009) Variation in plant properties and essential oil composition of sweet fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) fruits during stages of maturity. *Ind Crop Prod* **30**, 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.02.010>.

Terechuk L, Starovoytova K, Ivanovna S, Sergeeva I (2019) Obtaining Functional Products from Sea Buckthorn Berries. *Adv Soc Sci Educ Hum* **298**, 407-411. <https://doi.org/10.2991/essd-19.2019.90>

Tuberoso CIG, Barra A, Cabras P (2008) Effect of different technological processes on the chemical composition of Myrtle (*Myrtus communis* L.) alcoholic extracts. *Eur Food Res Technol* **226**, 801–808. <https://doi.org/10.1007/s00217-007-0596-x>.

Uredba (2004) Uredba (EZ) o higijeni hrane br. 852 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32004R0852> Pristupljeno 25. listopada 2021.

USDA (2018) Spices, fennel seed. USDA- United States Department of Agriculture, <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171323/nutrients>. Pristupljeno 4. prosinca 2021.

Zakon (2013a) Zakon o gradnji. Narodne novine 153, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_12_153_3221.html Pristupljeno 25. listopada 2021.

Zakon (2013b) Zakon o hrani. Narodne novine 81, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_81_1699.html Pristupljeno 25. listopada 2021.

Zakon (2013c) Zakon o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu. Narodne novine 81, Zagreb. <https://www.zakon.hr/z/641/Zakon-o-higijeni-hrane-i-mikrobiolo%C5%A1kim-kriterijima-za-hranu> Pristupljeno 25. listopada 2021.

Zeb A (2011) Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L. ssp. *Turkestanica*) Seeds: Chemical and Physicochemical Properties. U: Preedy VR, Watson RR, Patel VB (ured.) Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention, Academic Press, London, str. 1003-1010.

Zonesun (2022) Automatska punilica. https://www.alibaba.com/product-detail/Essential-Oil-For-ZONESUN-6-Heads_1600189453338.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.30ac2859M0WvUt&s=p. Pristupljeno 07. travnja 2022.

Žutić I (2014) Lavandin, kadulja i komorač u kontinentalnom području (priručnik), Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Yang B, Ahotupa M, Maatta P, Kallio H (2011) Composition and antioxidative activities of supercritical CO₂-extracted oils from seeds and soft parts of northern berries. *Food Res Int* **44**, 2009-2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.025>.

Wannes WA, Mhamdi B, Sriti J, Marzouk B (2010) Glycerolipid and fatty acid distribution in pericarp, seed and whole fruit oils of *Myrtus communis* var. *Italica*. *Ind Crop Prod* **31**, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.09.006>.

Wikipedia (2022) Zadarska županija. https://bs.wikipedia.org/wiki/Zadarska_%C5%BEupanija. Pristupljeno 28. veljače 2022.

7. PRILOZI

Prilog 1. Tlocrtni raspored u mjerilu 1:100.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja Iva Škarica izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Vlastoručni potpis