

Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog konopljinog ulja s dodatkom antioksidanasa i sinergista

Devčić, Antonia

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:613238>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



Repository / Repozitorij:

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



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

Antonia Devčić

**PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG KONOPLJINOG
ULJA S DODATKOM ANTIOKSIDANASA I SINERGISTA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ulja i masti
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij prehrambenog inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na III. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015./2016. održanoj 12. rujna 2016.

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

Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA HLADNO PREŠANOG KONOPLJINOG ULJA S DODATKOM ANTIOKSIDANASA I SINERGISTA

Antonia Devčić, 336-DI

Sažetak:

U ovom radu istraživao je utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja konoplje na iskorištenje konopljinog ulja. Prešanje konoplje provedeno je na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši. Prilikom prešanja mijenjani su procesni parametri: veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora. Nakon prešanja provedeno je prirodno taloženje i vakuum filtracija sirovog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete proizvedenog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio netopljivih nečistoća te udio vlage. Također, cilj ovog rada je bio odrediti oksidacijsku stabilnost konopljinog ulja sa i bez dodatka antioksidanasa i sinergista Testom održivosti pri 98 °C. Rezultati su pokazali da promjena procesnih parametara utječe na iskorištenje konopljinog ulja kao i da se dodatkom mješavine antioksidanasa i sinergista postiže veća zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja.

Ključne riječi: konopljino ulje, hladno prešanje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, sinergisti

Rad sadrži: 46 stranica
8 slika
8 tablica
0 priloga
23 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|---|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> | član-mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 3. listopada 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Sub department of Technology of Oils and Fats
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program of Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. III held on September 12, 2016.

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

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

PRODUCTION AND STABILIZATION OF COLD-PRESSED HEMP OIL WITH THE ADDITION OF ANTIOXIDANTS AND SYNERGIST

Antonia Devčić, 336-DI

Summary:

In this thesis author tested influence of process parameters of cold hemp pressing on the utilization of hemp oil. Pressing hemp was conducted on laboratory continuous worm press. During the molding process parameters that were changed are: the size of the head press opening, the heating temperature of the head presses, electric motor frequency. After pressing, natural sedimentation was conducted and vacuum filtration of crude oil. Using standard methods basic quality parameters of produced oil are defined like: peroxide value, free fatty acids, the proportion of insoluble impurities and moisture. Second objective of this research was to determine the oxidative stability of hemp oil with and without the addition of antioxidants and synergist Test viability at 98 °C. The results showed that the change in process parameters can affect the yield of the hemp oil and that the addition of a mixture of antioxidants and synergists achieves greater protection of oils from oxidative deterioration.

Key words: hemp oil, cold – pressed oil, oxidative stability, antioxidants, synergist

Thesis contains: 46 pages
8 figures
8 tables
0 supplements
23 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: October 03, 2016

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

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu i tehničarki Danieli Paulik na strpljenju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada. Hvala Vam što ste bili podrška i uvijek tako pozitivni i nasmijani. Bilo mi je zadovoljstvo dijeliti laboratorij s Vama!

Hvala roditeljima i sestrama Mihaeli i Sari. Omogućili ste mi studiranje i bili uz mene u lijepim i teškim trenucima.

Hvala i mojim prijateljicama Filipi, Kati, Ines, Kiki i Ani na ohrabrenjima i podršci!

Veliko hvala mojim curama Diani, Mariji, Dragani, Ivani i Ivi za sva druženja, smijeh i veselje. Dio ste najljepših uspomena iz studentskih dana!

Let all that you do be done in love.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA	4
2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine	4
2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine	4
2.1.3. Industrijska konoplja	5
2.1.4. Konopljinu ulje.....	6
2.1.5. Kemijski sastav konopljinog ulja	9
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE	11
2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA.....	11
2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA	14
2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	15
2.5.1. Kemijski procesi	15
2.5.2. Enzimski i mikrobiološki procesi	16
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	16
2.6.1. Antioksidansi	16
2.6.2. Sinergisti	17
2.6.3. Prooksidansi	18
2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA	18
2.7.1. Schaal Oven test	18
2.7.2. AOM test/Swift test.....	19
2.7.3. Rancimat test.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. ZADATAK.....	22
3.2. MATERIJALI I METODE	22
3.2.1. Materijali	22
3.2.2. Metode	23
4. REZULTATI	29
5. RASPRAVA.....	37
6. ZAKLJUČCI	41
7. LITERATURA.....	44

Popis oznaka, kratica i simbola

PC-8	plastokromanol-8
ω -3	omega-3 masna kiselina
ω -6	omega-6 masna kiselina
EPA	eikosapentaenska kiselina
DHA	dokosaheksaenska masna kiselina
SMK	slobodne masne kiseline
Pbr	peroksidni broj
THC	tetrahidrokanabinol
NaOH	natrijev hidroksid
HCl	klorovodična kiselina
KI	kalijev jodid
KOH	kalijev hidroksid

1. UVOD

Hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom prešanja. Od velike važnosti je kvaliteta sirovine. Sirovina prije prešanja prolazi kroz proces čišćenja, sušenja, ljuštenja, mljevenja, a proizvedena sirova ulja se pročišćavaju pranjem vodom, taloženjem, centrifugiranjem i filtriranjem.

Održivost ulja ili oksidacijska stabilnost je jedno od najznačajnijih svojstava biljnih ulja. Na temelju rezultata procjenjuje se kvaliteta kao i utjecaj na zdravlje ljudi. Poznavanje tog svojstva je vrlo važno jer možemo definirati rok upotrebe. Najčešći tip kvarenja biljnih ulja je oksidacijsko kvarenje koje rezultira promjenom organoleptičkih svojstava ulja te gubitkom dijela biološki aktivnih tvari. Stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju može se poboljšati dodatkom raznih prirodnih i sintetskih antioksidanasa i sinergista.

Zadatak ovoga rada bio je proizvesti hladno prešano konopljinu ulje te ispitati utjecaj dodataka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost. Prešanje se provodilo na kontinuiranoj pužnoj preši. Tijekom prešanja konoplje mijenjani su nastavci kojima se regulira promjer izlaza pogače, mijenjala se temperatura zagrijavanja glave preše i brzina pužnice. Provedeno je prirodno taloženje na tamnom mjestu te vakuum filtracija sirovog ulja. Određeni su osnovni parametri kvalitete proizvedenog konopljinog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće, udio vlage i hlapljivih tvari. Utvrđena je i zaostala količina ulja u pogači i količina ulja u sirovini metodom po Soxhletu. Utjecaj dodataka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost proizvedenog ulja ispitan je Testom održivosti u sušioniku pri temperaturi 98 °C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Uljarice su biljke koje se uzgajaju radi proizvodnje ulja i znatno ih je manje u odnosu na uljarske sirovine. Sirovine koje se koriste za proizvodnju ulja moraju imati minimalan udio ulja koji omogućava ekonomski prihvatljivo izdvajanje. Za dobivanje ulja u svijetu se koristi više od dvadeset vrsta biljaka, a samo dvanaest uljarica ima veći ekonomski značaj (Dimić, 2005.).

Ulja se dijele prema porijeklu sirovine i dominirajućim masnim kiselinama, odnosno prema porijeklu sjemena:

- ulja i masti iz mesnatog dijela ploda (maslinovo ulje, avokado ulje...);
- ulja i masti iz ploda prema dominirajućim masnim kiselinama (ulja linolenske kiseline, ulja palmitinske kiseline...);
- ulja i masti prema porijeklu biljke (ulja iz leguminoza, ulja krstašica) (Bockisch, 1998.).

2.1.1. Uvjeti kvalitete sirovine

Kvaliteta sirovine podrazumijeva: osiguravanje kvalitete tijekom proizvodnje sirovine, očuvanje kvalitete od skladištenja do prerade, sprječavanje kontaminacije sirovine toksičnim ili nepoželjnim tvarima. Da bi svi uvjeti bili ispunjeni, mora se voditi računa o: odabiru sirovine, uvjetima proizvodnje sirovine, uvjetima žetve i transporta, primjeni kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine i kontroli kvalitete sirovine do i tijekom prerade (Dimić, 2005.).

2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:

- kontrolu senzorskih svojstava;
- kontrolu zdravstveno-higijenske ispravnosti;
- mikrobiološku kontrolu;
- kontrolu tehnološke kvalitete;

- kontrolu kemijske kvalitete sirovine (Dimić, 2005.).

Procjenom senzorske kvalitete sirovine dobiva se informacija o zdravstvenoj ispravnosti i svježini, kao i o fiziološkom stanju sirovine. Provjeravaju se sadržaj patogenih mikroorganizama, pesticida, metala, otrovnih supstanci i dr. Provode se i kemijske analize kako bi se odredio sadržaj vlage, sadržaj ulja i sadržaj nečistoća, a mogu se utvrditi i sadržaj proteina, celuloze i ljuske.

2.1.3. Industrijska konoplja

Konoplja (*Cannabis sativa* L.) je jednogodišnja biljka koja se uzgaja za proizvodnju vlakana i ulja (**Slika 1**). Postoje tri tipa: konoplja s visokim udjelom THC-a (2-6% THC-a), konoplja s manjim udjelom THC-a te konoplja za uzgoj vlakana (manje od 0,25% THC-a). Konoplja kojoj je udio THC-a manji od 1% nazivamo industrijskom konopljom i uzgaja se u 14 zemalja svijeta. U Republici Hrvatskoj konoplju je dopušteno uzgajati samo u svrhu proizvodnje hrane i hrane za životinje, a uzgoj je reguliran Pravilnikom o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu prijave uzgoja maka te uvjetima za posjedovanje opojnih droga u veterinarstvu (Pravilnik, 2012a).

Sjemenke konoplje sadrže 30-35% ulja po masi sjemenke, 20-25% proteina, 20-30% ugljikohidrata, 10-15% netopljivih vlakana (Sacic i sur., 2003.). Bogate su antioksidansima, karotenom, fitosterolima, fosfolipidima, a sadrže i razne minerale. Izvor su svih dvadeset poznatih aminokiselina kao i devet esencijalnih aminokiselina. Sadrže i vitamin A, vitamine B skupine, vitamin D i E u probavljivom obliku (Wilkerson, 2008.).



Slika 1 Industrijska konoplja

2.1.4. Konopljino ulje

Konopljino ulje se koristi u ljudskoj prehrani. Pojedine komponente sirovog ulja imaju pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje (Kriese i sur., 2004.). Osim u prehrani, koristi se u kozmetici. Ima antiupalno, antimikrobno i antioksidacijsko djelovanje. Uravnotežuje pH i vlažnost kože (Wilkerson, 2008.). Koristi se u proizvodnji sapuna, deterdženata i boja za printere (Oomah i sur., 2002.).

Sadrži oko 50% omega-6 (linolnu masnu kiselinu) i oko 20% omega-3 (α -linolensku masnu kiselinu) masne kiseline (**Tablica 1**) (Callaway i Pate, 2009.). Uravnotežen je omjer linolne i α -linolenske kiseline, a iznosi 3:1. Takav je omjer zastupljen u mediteranskoj i japanskoj prehrani i ima pozitivan učinak na krvožilni sustav ljudi (Teh i Birch, 2013.)

Tablica 1 Sastav masnih kiselina u konopljinom ulju

MASNE KISELINE	ULJE KONOPLJE (% od ukupnih)		
	Callaway i Pate (2009)	Leizer i sur. (2000)	Wilkerson (2008)
Palmitinska (C16:0)	5,00	5,00-7,00	6,00
Stearinska (C18:0)	2,00	1,00-2,00	2,00
Oleinska (C18:0)	9,00	8,00-12,00	12,00
Linolna (C18:2 ω 6)	56,00	52,00-62,00	58,00
α -linolenska (C18:3 ω 3)	22,00	15,00-25,00	20,00
γ -linolenska (C18:4 ω 6)	4,00	3,00-4,00	1,80
Arahinska (C20:0)	-	0,39-0,79	-
Eikosenoinska (C20:1)	-	0,51	-
Polinezasićene masne kiseline	84,00	-	-
Omjer ω -3/ ω -6	1:2,55	1:2,85	1:2,90

(-) nije identificirana

Ulje iz sjemenki je dobar izvor tokoferola, tokotrienola i plastokromanola-8 (PC-8). Tokoferoli su prirodni antioksidansi. Sprječavaju oksidaciju nezasićenih masnih kiselina i smanjuju rizik od tumora. Dominantan je γ -tokoferol (**Tablica 2**) (Matthäus; Brühl, 2008.)

Tablica 2 Udio tokoferola u konopljinom ulju

Autor rada	Tokoferoli (mg kg ⁻¹)					
	α-	β-	PC-8	γ-	δ-	UKUPNO
Teh i Birch (2013)	27,80	0,00	n.d.**	564,11	13,00	604,91
Kriese (2004)	tr*	0,00	n.d.**	468,00	0,00	468,00
Oomah i sur. (2002)	34,00	6,00	-	733,00	25,00	798,00
Uluata i Ozdemir (2012)	25,58	5,96	-	597,91	39,71	669,16
Gruszka i Kruk (2007)	52,70	0,00	1,60	304,60	10,70	369,60

*u tragovima

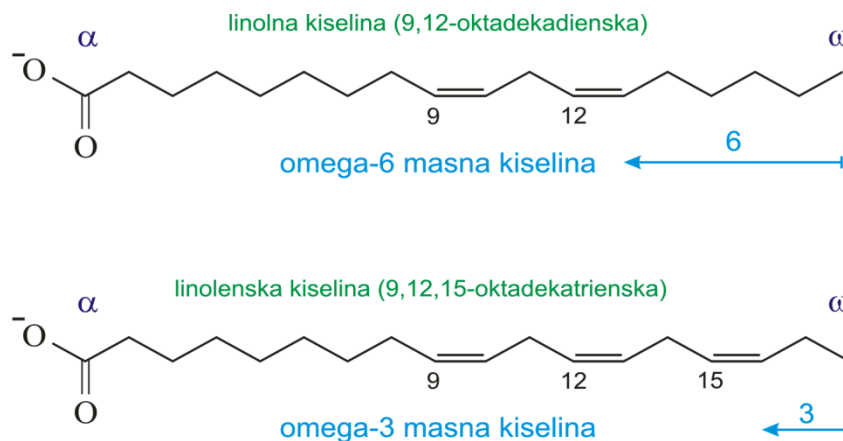
**nije identificiran

β-sitosterol i metilsalicilati povećavaju vrijednost ulju kao funkcionalnoj hrani. Djeluju antivirusno i antiupalno (Leizer i sur., 2000.).

Ulje konoplje je tamnozeleno do svijetlozelene boje i orašastog je okusa. Zelena boja potječe od klorofila. Osim klorofila, prisutni su i karotenoidi koji pridonose boji (Wilkerson, 2008.).

2.1.5. Kemijski sastav konopljinog ulja

Omega-3 i omega-6 masne kiseline



Slika 2 Strukturne formule ω-6 i ω-3 masnih kiselina

ω-3 i ω-6 masne kiseline su višestruko nezasićene masne kiseline. Razlikuju se po mjestu prve dvostruke veze od metilnog kraja molekule masne kiseline (**Slika 2**). Kod ω-3 kiselina, dvostruka veza se nalazi između 3. i 4. ugljikovog atoma, a kod ω-6 kiselina se nalazi između 6. i 7. ugljikovog atoma u lancu masne kiseline.

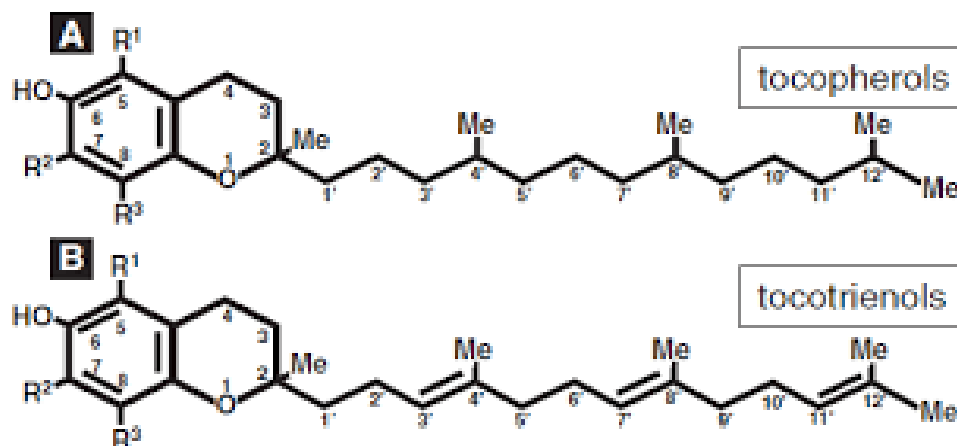
Esencijalne masne kiseline ljudski organizam ne može sam sintetizirati. Unose se hranom. Esencijalna ω-6 masna kiselina je linolna kiselina. Nalazi se u sjemenkama biljaka. Esencijalna ω-3 masna kiselina je α-linolenska kiselina i pronađena je u kloroplastima zelenog lisnatog povrća, sjemenkama repice, chie, lana i drugih uljastih sirovina.

Obje masne kiseline se u ljudskom organizmu metaboliziraju u dugolančane masne kiseline. Linolna kiselina metabolizira u arahidonsku kiselinu, a α-linolenska kiselina metabolizira u EPA i DHA (Simopoulos, 2008).

Tokoferoli i tokotrienoli

Tokoli (**Slika 3**) su lipofilni antioksidansi poznati pod nazivom vitamin E. Njihovu strukturu čini prsten kroman-6-ol s 1 do 3 metilne skupine na aromatskom prstenu i

izoprenoidni bočni lanac sa 16 C atoma koji je kod tokoferola zasićen, a kod tokotrienola nezasićen (Schwartz i sur., 2008). Vitamin E je često sinonim za α -tokoferol što nije najtočnije jer je α -tokoferol samo jedan od 8 prirodno prisutnih oblika vitamina E (Sen i sur., 2006).



Slika 3 Struktura tokoferola i tokotrienola (Sen i sur., 2006)

Tokoli su prisutni u sjemenkama i lišću. Njihova prisutnost utječe na oksidacijsku stabilnost sjemenki i nutritivnu vrijednost proizvedenog ulja. Funkcija im je inhibicija lipidne peroksidacije i hvatanje reaktivnog kisika (Gruszka i Kruk, 2007).

Pigmenti

Pigmenti su crveni i žuti karotenoidi i zeleni klorofili. Količina pigmenata u ulju ovisi o uljarici, uvjetima uzgoja.

Karotenoidi imaju provitaminsko djelovanje. Najvažniji su: α -, β -, γ - i δ -karoten. Klorofili u ulju su klorofil *a* i *b* te feofitin *a* i *b*.

Karotenoidi i klorofili utječu na autooksidacijske i fotooksidacijske procese u ulju (kao antioksidansi ili prooksidansi). Tijekom proizvodnje jestivog ulja ovi pigmenti se uklanjaju u fazi bijeljenja u postupku rafinacije (Pokorný i sur., 1995).

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Kako bi se postiglo što kvalitetnije hladno prešano ulje, potrebno je kvalitetno obaviti žetvu ili skupljanje plodova, pravilno očistiti i sušiti te skladištiti u najpovoljnijim uvjetima. Cilj je sačuvati ulje, proteine i ostale značajne komponente sirovine (Dimić, 2005).

Skladištenje uljarica je zadnja faza u cjelokupnom procesu proizvodnje sirovine. Osnovni je cilj sačuvati kvalitetu sjemenki i komercijalnu vrijednost. Vrijeme skladištenja je ograničeno jer se odvijaju procesi koji utječu na kvalitetu sirovine. Razlikujemo privremena i trajna skladištenja.

Privremena skladišta mogu biti nadstrešnice, razne prostorije, bez čistilica i sušara. Sirovina se nalazi u vrećama ili u rasutom stanju. Stalna skladišta su za čuvanje uljarica na duži vremenski period. Mogu biti čelijskog ili podnog tipa te silosi.

Gubici zrna i kvarenje sirovine su neizbježni u ovoj fazi. Iz tog razloga provodi se sušenje i provjetravanje.

2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Hladno prešana biljna ulja proizvode se postupkom prešanja bez prethodnog zagrijavanja sirovine. Prije prešanja sirovina prolazi kroz faze čišćenja, ljuštenja i mljevenja. Pročišćavanje proizvedenog sirovog hladno prešanog biljnog ulja provodi se vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz uljarica prikazan je na **Slici 4** (Dimić, 2002.).



Slika 4 Blok shema proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2002.)

Čišćenje sjemenki

Sirovina sadrži određenu količinu nečistoća koje mogu biti organske ili anorganske. Izdvajanjem metala smanjuje se mogućnost oštećenja uređaja, a izdvajanjem nečistoća se dobiva bolja senzorska i kemijska kvaliteta finalnog proizvoda (ulja).

Mljevenje sjemenki

Zadaci mljevenja su:

- razoriti stanice biljnog tkiva tako da se ulje lakše izdvoji, a da se samo ne cijedi,

- mljeti do optimalne veličine čestica, da se omogući lakše istjecanje ulja kod prešanja,
- brža difuzija kod ekstrakcije otapalima.

Presitno mljevena sirovina otežava cijedenje ulja i difuziju. Bolji prolaz otapala se postiže ako se mljevenje vrši u listićima. Mljeti treba jednoliko jer se samo tako može održavati konstantan režim daljnje prerade.

Vrste mlinova:

- mlinovi na valjke - najčešći
- mlinovi na ploče – za pogače i sačme
- mlinovi čekićari

Prešanje

Prešanje se provodi na pužnoj preši (**Slika 5**). Preša se sastoji od pužnice, koša oko pužnice, uređaja za punjenje i doziranje materijala, uređaja za regulaciju debljine izlaza pogače, zupčanog prijenosnika i kućišta. Materijal se potiskuje iz većeg u manji zatvoreni prostor, stvara se veći radni tlak koji dovodi do cijedenja ulja zbog slabljenja materijala. Radni tlak se regulira debljinom izlaza pogače, a debljina izlaza pogače se regulira na izlazu konusa glave preše. Kao predpreše imaju stupanj djelovanja 50-60% u odnosu na ulje, a kod završnog prešanja stupanj djelovanja može doseći 80-90% (Dimić i Turkulov, 2000).



Slika 5 Pužna preša

Odvajanje netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće predstavljaju masna prašina i dijelovi sjemena koji zajedno sa sirovim uljem izlazi iz preše.

Najjednostavniji način odvajanja krutih nečistoća je sedimentacija (taloženje). To je postupak u kojem sirovo ulje odležava određeno vrijeme na sobnoj temperaturi u rezervoarima.

Efikasniji način odvajanja nečistoća je filtracija, a odvija se propuštanjem sirovog ulja kroz filter.

Za dobivanje ulja bez taloga, najpogodnije rješenje je da se prvo provede sedimentacija, dekantacija, a zatim filtracija ili centrifugiranje. Prema zakonskim propisima, max. dozvoljena količina netopljivih nečistoća je 0,1% (Pravilnik, NN 41/12).

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE BILJNIH ULJA

Hladno prešana biljna ulja su vrlo nestabilan proizvod. Pod utjecajem svjetlosti, temperature, kisika mijenjaju kvalitetu tijekom skladištenja. Iz tog razloga je važan ambalažni materijal u kojem se čuva. Kvalitetna ambalaža mora:

- omogućiti interakciju s proizvodom;
- lako se otvarati;

- biti pravilno deklarirana;
- imati dobra fizikalno-mehanička svojstva;
- potpuno zaštititi proizvod (Curaković i sur., 1996).

Ambalažni materijali koji se koriste za pakiranje ulja su staklo, polimerni i kombinirani materijali i inoks spremnici. Proces pakiranja obuhvaća punjenje proizvoda u ambalažu, zatvaranje, obilježavanje pojedinačnih pakiranja, etiketiranje i paletizaciju (Dimić, 2005).

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Procesi koji dovode do kvarenja ulja mogu biti:

- kemijski;
- enzimski i mikrobiološki.

2.5.1. Kemijski procesi

Kemijski procesi kvarenja ulja i masti se dijele na:

- autooksidacija;
- termooksidacijske promjene i
- reverzija.

Autooksidacija je proces kvarenja biljnih ulja i masti u kojem kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline. Čimbenici koji ju ubrzavaju u prisutstvu povišene temperature nazivaju se proooksidansi, a usporavaju je antioksidansi. Tragovi metala (npr. Cu, Fe, Ni, itd.) su u malim koncentracijama proooksidansi, a djeluju samo kada su hidroperoksidi već nastali u biljnom ulju. Djelovanje im se sprječava dodatkom inaktivatora metala (limunska, askorbinska kiselina, lecitin, itd.). Proces ovog kvarenja se provodi u tri stupnja: inicijacija, propagacija i terminacija.

U prvoj fazi (stupnju) nastaju slobodni radikali masne kiseline djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. U drugoj fazi se stvaraju i razgrađuju hidroperoksidi te nastaju slobodni radikali peroksida, a u trećoj fazi nastaju inaktivni

polimeri vezanjem slobodnih radikala (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980; Rade i sur., 2001).

Reverzija je pojava zbog koje se kod biljnih ulja javlja neugodan miris na sirovu ribu. Za usporavanje reverzije, primjenjuje se hidrogenacija ulja ili dodatak aditiva (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Termooksidacija ulja uzrokuje jake promjene izgleda (tamna boja) i sastava ulja. Zagrijavanjem ulja na temperaturu iznad 150 °C u prisutstvu vodene pare i zraka nastaju produkti termooksidacije (ciklične masne kiseline, dimeri, polimeri MK...) koji su jako štetni za zdravlje potrošača.

2.5.2. Enzimski i mikrobiološki procesi

β -ketooksidacija je proces u kojem mikroorganizmi u prisutstvu zraka napadaju zasićene masne kiseline (metilensku grupu u β -položaju-nastaju β -keto kiseline i metil keton). Uzročnici reakcije su bakterije roda *Bacillus* i gljivice roda *Aspergillus* i *Penicillium*. Metil ketoni su neugodnog mirisa i okusa te narušavaju organoleptička svojstva ulja.

Hidrolitička razgradnja je reakcija hidrolize triglicerida uz djelovanje lipaza pri čemu se cijepaju esterske veze i nastaje SMK. Udio SMK koji je dozvoljen u jestivim rafiniranim uljima iznosi 0,3% izražen kao % oleinske kiseline, a u hladno prešanim i nerafiniranim uljima je 2% (Pravilnik NN 41/12).

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.6.1. Antioksidansi

Antioksidansi su tvari koje sprječavaju, tj. usporavaju oksidaciju masti i ulja. Dodijeljeni su im tzv. E-brojevi od 300 do 340 preko čega su regulirani.

Antioksidansi sprječavaju oksidacijsko kvarenje preko dvije reakcije:



Antioksidans daje vodik koji se veže na slobodni radikal peroksida ili slobodni radikal masne kiseline.

2. $A^* + ROO^* \rightarrow ROOA$ ili $A^* + R^* \rightarrow RA$

Slobodni radikal antioksidansa se veže na slobodni radikal R^* i ROO^* .

U primjeni su razni prirodni i sintetski antioksidansi koji se koriste za stabilizaciju ulja.

U prirodne antioksidanse ubrajamo karotenoide (β -karoten, likopen i lutein, tokole (tokoferole i tokotrienole), vitamine A, C i E, minerale, flavonoide i izoflavone. U grupu sintetskih antioksidanasa ubrajaju se BHA (butil hidroksianisol), BHT (butil hidroksitoluen), TBHQ (tercijarni butilhidrokinon), alkil esteri galne kiseline (propil galat, butil galat, oktil galat i dodecil galat).

Antioksidacijsko djelovanje izražava se formulom:

$$AI = \frac{S_2}{S_1}$$

S_2 – održivost masti s dodanim antioksidansom

S_1 – održivost masti bez dodanog antioksidansa

Antioksidansi se dodaju ulju niskog peroksidnog broja jer će jedino u tom slučaju imati djelovanje kao antioksidans i tako spriječiti oksidacijsko kvarenje.

Količina antioksidanasa koja se u RH može dodati uljima je regulirana Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 81/08.

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti su spojevi koji dodani uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje za 1 – 3 puta. Nazivaju se i sekundarni antioksidansi, nemaju antioksidacijsko djelovanje. Najčešće korišteni sinergisti su limunska kiselina, askorbinska kiselina, octena kiselina, lecitin, askorbil palmitat. Dobro je znati da svaki sinergist ne odgovara svakom antioksidansu kod primjene za stabilizaciju ulja.

Djeluju na tri načina:

1. vežu tragove metala i sprječavaju prooksidacijsko djelovanje;
2. daju vodikov atom antioksidansu (produžuje mu se vrijeme trajanja);
3. sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida.

2.6.3. Prooksidansi

Najčešći prooksidansi su: temperatura, kisik, svjetlost, tragovi metala, neki pigmenti. Nisu nužno štetni. Važno je da se održava ravnoteža antioksidans-prooksidans.

Temperatura i svjetlost su važni čimbenici o kojima ovisi proces autooksidacije. Zbog utjecaja svjetlosti, važna je ambalaža u koju se ulje pakira. Što se tiče temperature, povišena temperatura ubrzava proces autooksidacije dok je proces usporen kod nižih temperatura skladištenja.

Kisik također djeluje kao prooksidans pa je važno da zračni prostor iznad ulja bude što manji kako bi se spriječila topljivost kisika.

Klorofil je česti pigment u jestivim uljima. U prisutnosti svjetla djeluju prooksidacijski, a u mraku kao antioksidansi. Iz tog razloga je poželjno čuvati ulje u tamnom prostoru i staklenoj tamnoj ambalaži.

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Oksidacijska stabilnost jestivih biljnih ulja određuje se u satima ili danima kao vrijeme koje je potrebno da uzorak dostigne određenu vrijednost peroksidnog broja ili dok se ne potvrdi pojava užeglog mirisa.

2.7.1. Schaal Oven test

Jedan od najstarijih testova za ispitivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja je Schaal Oven test ili Oven test.

Uzorci ulja se drže u sušioniku na 60 – 63 °C i prati se porast Pbr, a rezultati se izražavaju kao: vrijednost Pbr nakon određenog vremena držanja uzorka, broj dana za koje se postiže određena vrijednost Pbr i vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti.

2.7.2. AOM test/Swift test

Ulje se zagrijava zrakom u Swift aparatu na 98 °C. Mjeri se Pbr do vrijednosti 5 mmol O₂/kg jer je to granica za još uvijek ispravno ulje. Uzorci se uzimaju u jednakim vremenskim razmacima.

2.7.3. Rancimat test

Provodi se u Rancimat uređaju u kojem pri konstantnoj povišenoj temperaturi (100, 110, 120 °C) i uz konstantni dovod zraka dolazi do ubrzane oksidacije biljnog ulja. Dolazi do izlaska hlapljivih spojeva (kratkolančane masne kiseline) koji se uvode u deioniziranu vodu nakon čega se mjeri porast vodljivosti i tako se indirektno određuje održivost ulja.

Rezultat testa se prikazuje indukcijskim periodom. Što je IP (h) veći, ulje ima veću održivost ili stabilnost, tj. otpornost prema oksidacijskom kvarenju.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja (veličina otvora glave preše, temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora) na iskorištenje hladno prešanog konopljinog ulja. Također, ispitan je utjecaj dodataka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost proizvedenog ulja.

Standardni uzorak je čisto ulje konoplje, a ostali uzorci su pripremljeni s dodatkom mješavine antioksidanasa i sinergista.

Od prirodnih antioksidanasa korišteni su: mješavina ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta ružmarina u omjeru 50:50, mješavina ekstrakta zelenog čaja i eteričnog ulja rtanjskog čaja (50:50). Od sinergista korišteni su limunska kiselina (0,01%) i askorbinska kiselina (0,01%).

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja s dodacima ili bez njih provedeno je Testom održivosti pri 98 °C (test ubrzane oksidacije ulja i masti).

Prije samog ispitivanja oksidacijske stabilnosti određeni su osnovni parametri kvalitete hladno prešanog konopljinog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage, udio netopljivih nečistoća. Određen je i udio ulja i udio vlage u sjemenkama konoplje te udio zaostalog ulja u pogači metodom po Soxhlet-u.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Postupak hladnog prešanja proveden je sa sjemenkama konoplje sorte Fedora 17.

Za provođenje postupka ispitivanja oksidacijske stabilnosti koristilo se hladno prešano konopljino ulje proizvedeno u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti, Zavoda za prehrambene tehnologije, Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Osijeku.

Prirodni antioksidansi korišteni u istraživanju su: ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS), ekstrakt zelenog čaja i eterično ulje rtanjskog čaja.

Oxy Less CS je ekstrakt dobiven od listova ružmarina (*Romanirus officinalis L.*). Proizvođač je firma Naturex, Francuska. Ekstrakt zelenog čaja je proizveden iz lišća biljke *Camellia sinensis L.*

Sinergisti korišteni u istraživanju su askorbinska i limunska kiselina.

UZORCI:

1. HLADNO PREŠANO KONOPLJINO ULJE
2. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% ekstrakt ružmarina (tip Oxy Less CS)
3. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% ekstrakt ružmarina + 0,01% limunska kiselina
4. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% ekstrakt ružmarina + 0,01% askorbinska kiselina
5. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% eterično ulje rtanjskog čaja
6. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% eterično ulje rtanjskog čaja + limunska kiselina
7. ULJE + 0,1% ekstrakt zelenog čaja + 0,1% ekstrakt rtanjskog čaja + askorbinska kiselina

3.2.2. Metode

Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači

Udio ulja u sjemenkama konoplje i pogači zaostaloj nakon prešanja određen je ekstrakcijom ulja po Soxhlet-u. Otapalo korišteno u ovom postupku je petrol-eter.

Na osušenu i izvaganu tikvicu se stavlja ekstraktor sa tuljkom u kojem je uzorak. Dodaje se otapalo, pričvrsti se hladilo i provodi ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Na kraju se otapalo predestilira, a ulje zaostalo u tikvici se suši i važe.

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

a – masa tikvice sa uljem (g)

b – masa prazne tikvice (g)

c – masa uzorka koji se ispituje (g)

Izračunavanje stupnja djelovanja preše

Količina ulja dobivenog prešanjem računa se (Dimić, 2005):

$$U (\%) = U_o - U_p \times \left(\frac{a}{b}\right)$$

U – količina prešanog ulja (%)

U_o – udio ulja u sirovini (%)

U_p – udio ulja u pogači (%)

a – suha tvar u sirovini (%)

b – suha tvar u pogači (%)

Stupanj djelovanja prešanja računa se:

$$P (\%) = \left(\frac{U}{U_o}\right) \times 100$$

U – količina prešanog ulja (%)

U_o – udio ulja u sirovini (%)

Određivanje parametara kvalitete ulja

Određivanje slobodnih masnih kiselina

Nastaju hidrolitičkom razgradnjom triglicerida djelovanjem lipolitičkih enzima na estersku vezu. SMK u ulju ovisi o kvaliteti sirovine, uvjetima skladištenja, načinu dobivanja ulja. Može se izraziti kao kiselinski stupanj, kiselinski broj i postotak slobodne masne kiseline.

Princip određivanja je provođenje titracije sa otopinom natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH})=0,1$ mol/L.

Udio SMK je izražen kao % oleinske kiseline, računa se:

$$SMK (\%) = \frac{V \times c \times M}{10 \times M}$$

V – utrošak vodene otopine NaOH za titraciju (mL)

c – koncentracija NaOH za titraciju = 0,1 mol/L

M – molekulska masa oleinske kiseline = 282 g/mol

m – masa uzorka za ispitivanje (g)

Određivanje peroksidnog broja

Peroksidnim brojem se određuju primarni produkti oksidacije ulja(hidroperoksidi) pa je direktni pokazatelj užeglosti.

Uzorak ulja se otopi u otopini ledene octene kiseline i kloroforma te se doda otopina kalijevog jodida. Provodi se titracija s otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz indikator škrob.

Pbr se računa:

$$Pbr \left(mmol \frac{O_2}{kg} \right) = \frac{(V_1 - V_2) \times 5}{m}$$

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

V_2 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$ mol/L utrošenog za titraciju slijepe probe (mL)

m – masa uzorka ulja (g)

Određivanje vlage u ulju

Metoda određivanja vlage se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku. Izračunava se:

$$\% \text{ vlage i hlapljivih tvari} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \right) \times 100$$

m_0 – masa staklene čaše (g)

m_1 – masa staklene čaše i uzorka prije sušenja (g)

m_2 – masa staklene čaše i uzorka nakon sušenja (g)

Određivanje netopljivih nečistoća

Uzorak se tretira organskim otapalom petrol-eterom i filtrira sa perforiranim dnom uz ispiranje taloga. Zaostali talog je osušen i izvagan. Udio netopivih nečistoća se računa:

$$\% \text{ netopive nečistoće} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_0} \right) \times 100$$

m_0 – masa uzorka (g)

m_1 – masa osušenog lijevka (g)

m_2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g)

Određivanje jodnog broja

Na mast ili ulje se djeluje smjesom halogena, a nakon adicije se višak halogena odredi titracijom s natrij tiosulfatom.

$$\text{Jodni broj} = \frac{(a - b) \times 0,01269}{c} \times 100$$

a – broj utrošenih cm^3 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu

b – broj utrošenih cm^3 0,1 M otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za glavnu probu

c – masa ispitivanog uzorka ulja ili masti (g)

Određivanje saponifikacijskog broja

Za određivanje saponifikacijskog broja korištena je standardna metoda. U tikvicu je dodano ulje, 0,5 M kalij hidroksid (KOH), stavljeno je nekoliko staklenih kuglica i zagrijavano na vodenoj kupelji oko pola sata. Zatim je nakon završene saponifikacije u vruću vodu dodano nekoliko kapi 1%-tnog fenolftaleina i višak KOH titriran je sa 0,5 M klorovodikom (HCl), do nestanka crvene boje. Nakon titracije izračunat je saponifikacijski broj prema izrazu:

$$SV = \frac{(a - b)}{Ok} \times 28,1$$

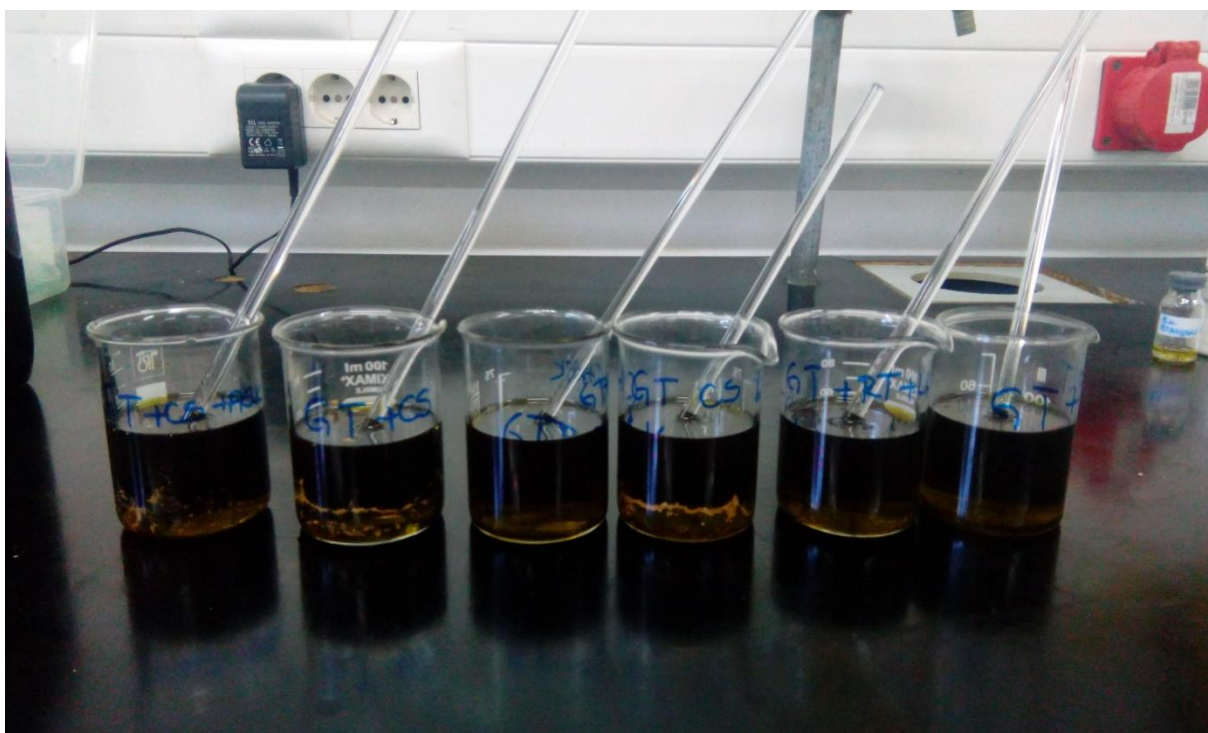
a - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za slijepu probu

b - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za uzorak ulja

Ok = odmjerna količina uzorka (g) (1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH).

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Testom održivosti pri 98 °C

Test ubrzane oksidacije ulja proveden je na proizvedenom hladno prešanom konopljinom ulju sa i bez dodanim antioksidansima i sinergistima u različitim koncentracijama (0,2% i 0,01%). Uzorci su pripremljeni tako da su u čašice izvagani antioksidansi i sinergisti (**Slika 6**) te je dodano 30 g ulja. Uzorci su zagrijavani uz miješanje 30 min na 70 – 80 °C (**Slika 7**). Potom su stavljeni u termostatski Binder na konstantnu temperaturu 98 °C (**Slika 8**). Pratio se porast Pbr tijekom 5 sati provedbe testa u intervalu svakih sat vremena.



Slika 6 Pripremljeni uzorci – hladno prešano konopljino ulje s dodatkom antioksidanasa i sinergista



Slika 7 Zagrijavanje uzoraka i miješanje 30 min na 70-80 °C



Slika 8 Uzorci u termostatu Binder na temperaturi 98 °C

4. REZULTATI

Tablica 3 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenki konoplje (Fedora 17) na iskorištenje hladno prešanog ulja. Udio ulja u sjemenkama konoplje je 32,65%, a udio vode 7,44%.

PUŽNICA:Tip-1

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

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (21 dan taloženje i vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 9 mm F = 28 Hz T = 80 °C	1	290	167	44	719,20	10,86	8,08	66,74
N = 12 mm F = 28 Hz T = 80 °C	1	270	155	42	713,40	11,45	8,37	64,93
N = 16 mm F = 28 Hz T = 80 °C	1	220	122	37	767,01	16,52	8,05	49,40

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

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

Tablica 4 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače kod prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje hladno prešanog ulja.

PUŽNICA: Tip-1

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (21 dan taloženje i vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 9 mm F = 28 Hz T = 80 °C	1	290	167	44	719,20	10,86	8,08	66,74
N = 9 mm F = 28 Hz T = 95 °C	1	290	160	46	731,21	11,30	8,06	65,39

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

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

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

Tablica 5 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje hladno prešanog ulja.

PUŽNICA: Tip-1

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (21 dan taloženje i vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 9 mm F = 28 Hz T = 80 °C	1	290	167	44	719,20	10,86	8,08	66,74
N = 9 mm F = 33 Hz T = 80 °C	1	280	156	40	734,40	12,03	8,09	63,15
N = 9 mm F = 38 Hz T = 80 °C	1	280	155	41	739,70	12,73	7,91	61,01

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

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

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

Tablica 6 Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja (kondicioniranja) sjemenki konoplje prije prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja.

PUŽNICA: Tip-1

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja (21 dan taloženje i vakum filtracija) (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 9 mm F = 28 Hz T = 95 °C	1	290	160	46	731,21	11,30	8,06	65,39
N = 9 mm F = 28 Hz T = 95 °C 450W, 3min 46 °C	1	290	180	48	732,70	10,04	7,91	69,25
N = 9 mm F = 28 Hz T = 95 °C 600W, 3min 56 °C	1	290	186	52	724,80	9,93	8,06	69,59
N = 9 mm F = 28 Hz T = 95 °C 800W, 3min 74 °C	1	300	208	55	718,69	9,75	7,89	70,14

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

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

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

Tablica 7 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog konopljinog ulja (Fedora 17).

Parametar kvalitete	
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	0,50
Slobodne masne kiseline (SMK), %	3,29
Voda, %	0,092
Netopljive nečistoće, %	0,52
Jodni broj, gI ₂ /100 g	160,65
Saponifikacijski broj, mg KOH/g ulja	198,23

Tablica 8 Utjecaj dodatka mješavine antioksidansa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog konopljinog ulja (Fedora 17) određeno Testom održivosti pri 98 °C

Uzorak	Peroksidni broj (mmol O ₂ /kg)						
	Udio %	0	1 sat	2 sata	3 sata	4 sata	5 sati
1. Hladno prešano konopljino ulje	---	0,50	1,45	1,86	2,35	3,40	4,28
2. Ekstrakt zelenog čaja + ekstrakt ružmarina Oxy Less CS	0,1% 0,1%		0,97	1,48	1,93	2,44	2,63
3. Ekstrakt zelenog čaja + ekstrakt ružmarina Oxy Less CS + limunska kis.	0,1% 0,1% 0,01%		0,95	1,49	1,93	2,42	2,67
4. Ekstrakt zelenog čaja + ekstrakt ružmarina Oxy Less CS + askorbinska kis.	0,1% 0,1% 0,01%		0,89	1,22	1,86	2,11	2,42
5. Ekstrakt zelenog čaja + eterično ulje rtanjskog čaja	0,1% 0,1%		1,38	1,94	2,85	2,94	3,80
6. Ekstrakt zelenog čaja + eterično ulje rtanjskog čaja + limunska kis.	0,1% 0,1% 0,01%		1,39	1,94	2,65	3,27	3,77
7. Ekstrakt zelenog čaja + eterično ulje rtanjskog čaja + askorbinska kis.	0,1% 0,1% 0,01%		1,43	1,67	1,80	3,32	3,62

5. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara hladnog prešanja (veličina otvora glave preše za izlaz pogače „N“, temperatura zagrijavanja glave preše „T“, frekvencija elektromotora „F“) na iskorištenje konopljinog ulja prikazani su u **Tablicama 3-6**.

U **Tablici 3** vidljiv je utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače (nastavak „N“) tijekom prešanja konoplje na iskorištenje hladno prešanog ulja. Udio ulja u sjemenkama konoplje je 32,65%, a vode 7,44%. Primjenom nastavka za izlaz pogače N=9 mm, uz parametre T=80 °C i F=28 Hz, kod prešanja 1 kg sjemenke konoplje dobivena je količina sirovog ulja 290 mL temperature 44 °C. Nakon 21 dana sedimentacije (taloženja) i vakuum filtracije proizvedeno je 167 mL finalnog hladno prešanog ulja. Analitički je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači i iznosi 10,86%. Kod ovog pokusa stupanj djelovanja preše iznosio je 66,74%. Prešanjem konoplje primjenom nastavka većeg promjera (N=12 mm) proizvedena je manja količina sirovog ulja (270 mL) i hladno prešanog ulja (155 mL) te je manji stupanj djelovanja preše. Određen je veći udio zaostalog ulja u pogači (11,45%). Korištenjem nastavka još većeg promjera (N=16 mm) došlo je do daljnjeg smanjenja proizvedenog sirovog ulja (220 mL) te većeg udjela zaostalog ulja u pogači (16,52%). Ova pojava može se objasniti tako što se primjenom nastavka manjeg promjera osigurava veći tlak u sustavu preše tijekom prešanja konoplje što rezultira porastom iskorištenja ulja.

Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na izlazu pogače utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke konoplje što je vidljivo u **Tablici 4**. Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom veće temperature (95 °C), uz parametre N=9 mm i F=28 Hz, proizvede manja količina hladno prešanog ulja (160 mL) uz manji stupanj djelovanja preše (65,39%) te veći udio zaostalog ulja u pogači (11,30%) u odnosu na primjenu temperature glave preše 80 °C.

U **Tablici 5** prikazan je utjecaj frekvencije elektromotora koja regulira brzinu pužnice tijekom hladnog prešanja konoplje. Rezultati pokazuju da se porastom frekvencije elektromotora sa 28 Hz na 33 Hz smanjuje proizvodnja sirovog ulja (280 mL) i hladno prešanog ulja (156 mL) uz veći zaostatak ulja u pogači (12,03%). Daljnjim porastom brzine pužnice na 38 Hz dolazi do neznatnog smanjenja proizvodnje finalnog ulja, porasta zaostalog ulja u pogači i smanjenja stupnja djelovanja preše (61,01%). Objašnjenje ove pojave može se tumačiti time što se porastom frekvencije

elektromotora povećava brzina pužnice te se prešanje konoplje (uzorak od 1 kg) brže provede, a nusprodukt pogača prije izađe iz sustava visokog tlaka u preši što rezultira smanjenjem količine proizvedenog konopljinog ulja.

Ispitivanje utjecaja mikrovalnog zagrijavanja (kondicioniranja) sjemenki konoplje prije prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja vidljivo je u **Tablici 6**. Prešanjem konoplje kod uvjeta $N=9$ mm, $F=28$ Hz i $T=95$ °C dobiveno je 290 mL sirovog ulja temperature 46 °C. Taloženjem 21 dan te filtracijom proizvedeno je 160 mL hladno prešanog ulja što predstavlja stupanj djelovanja preše od 65,39%. Analitički je određen udio zaostalog ulja u pogači 11,30%. Kondicioniranjem sjemenke konoplje mikrovalnim zagrijavanjem kod uvjeta: snaga 450 W, 3 min, sjemenka se zagrijavala na temperaturi 46 °C. Prešanjem ovako kondicionirane konoplje dobivena je veća količina finalnog ulja (180 mL) uz manji zaostatak ulja u pogači (10,04%) te je veći stupanj djelovanja preše (69,25%). Kondicioniranjem konoplje kod uvjeta mikrovalnog zagrijavanja: snaga 600 W u trajanju 3 min, sirovina se zagrijala na 56 °C te je išla takva na prešanje pri čemu se proizvela još veća količina finalnog ulja (186 mL) uz manji zaostatak ulja u pogači (9,93%). Mikrovalnim zagrijavanjem kod snage 800 W, 3 min, temperatura sirovine je narasla na 74 °C te se prešanjem proizvelo 300 mL sirovog ulja i 208 mL finalnog ulja uz veći stupanj djelovanja preše (70,14%) i manji zaostatak ulja u pogači (9,75%).

U **Tablici 7** prikazani su rezultati ispitivanja osnovnih parametara kvalitete svježe proizvedenog hladno prešanog konopljinog ulja. Dobivene vrijednosti za peroksidni broj (Pbr) i udio vode su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12), a vidljiv je povećan udio netopljivih nečistoća (0,52%) što predstavlja veći udio krutih čestica u ulju koje se trebaju dodatno ukloniti sedimentacijom, filtracijom ili centrifugalnim separatorom na vrijednost propisanu Pravilnikom (max. 0,1%). Također, zapažen je veći udio slobodnih masnih kiselina (3,29%) što je više od propisane vrijednosti prema Pravilniku (max. 2%). Razlog tome je taj što su vjerojatno sjemenke konoplje čuvane u neadekvatnom skladištu ili su skladištene na duži vremenski period pri čemu je došlo do kvarenja ulja (hidrolitička razgradnja triglicerida djelovanjem lipaza). Analitički utvrđene vrijednosti za jodni broj i saponifikacijski broj odgovaraju literaturnim navodima raznih autora.

Na svježe proizvedenom hladno prešanom konopljinom ulju provedeno je ispitivanje utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa (ekstrakta ružmarina tip Oxy Less CS, ekstrakta zelenog čaja, eteričnog ulja rtanjskog čaja) te dodatka sinergista limunske i askorbinske kiseline. U **Tablici 8** vidljivi su rezultati ovog ispitivanja. Kontrolni uzorak (hladno prešano ulje bez dodatka antioksidanasa i sinergista) nakon 5 sati provedbe Testa održivosti pri 98 °C postiže vrijednost peroksidnog broja (Pbr) 4,28 mmol O₂/kg ulja. Dodatkom mješavine antioksidanasa ekstrakta ružmarina (0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%) u ispitivano ulje, došlo je do znatnog sniženja vrijednosti Pbr (2,63 mmol O₂/kg) nakon 5 sati testa što nam govori da je efikasno zaštićeno ulje od oksidacijskog kvarenja.

Primjenom sinergista limunske kiseline (0,01%) ne postiže se dodatna stabilizacija ovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Međutim, sinergist askorbinska kiselina (0,01%) dovodi do još bolje održivosti ovog ulja, Pbr je 2,42 mmol O₂/kg nakon 5 sati testa.

Dodatkom ekstrakta zelenog čaja (0,1%) i eteričnog ulja rtanjskog čaja (0,1%) postiže se oksidacijska stabilnost ovog ulja. Pbr ima vrijednost 3,80 mmol O₂/kg nakon 5 sati testa. Kombinacija ova dva prirodna antioksidansa u ovoj koncentraciji postiže manju efikasnost zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina i zelenog čaja. Korišteni sinergisti također dovode do malo bolje stabilnosti ovog ulja.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja utjecaja hladnog prešanja sjemenke konoplje na iskorištenje ulja te dodatka mješavine antioksidanasa i sinergista na održivost ulja, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje hladno prešanog konopljinog ulja.
2. Primjenom nastavka za izlaz pogače manjeg promjera (9 mm) proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog konopljinog ulja u odnosu na nastavke promjera 12 mm i 16 mm.
3. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja konoplje. Primjenom temperature 80 °C proizvedena je veća količina hladno prešanog konopljinog ulja u odnosu na primjenu temperature 95 °C.
4. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječe na iskorištenje konopljinog ulja.
5. Prešanjem konoplje kod niže frekvencije elektromotora (28 Hz) proizvodi se veća količina sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na frekvencije 33 Hz i 38 Hz.
6. Mikrovalno zagrijavanje sjemenke konoplje (kondicioniranje) prije prešanja utječe na iskorištenje ulja tijekom prešanja.
7. Kondicioniranjem konoplje kod veće snage (800 W, 3 min) proizvede se veća količina finalnog ulja u odnosu na snagu 450 W i 600 W.
8. Osnovni parametri kvalitete (Pbr, udio vode) svježeg proizvedenog hladno prešanog konopljinog ulja su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Povećan udio SMK ukazuje da je došlo do hidrolitičke razgradnje triglicerida što je rezultiralo porastom SMK u ulju unutar sirovine tijekom skladištenja.
9. Dodatkom mješavine prirodnih antioksidanasa, ekstrakta ružmarina (Oxy Less CS 0,1%) i ekstrakta zelenog čaja (0,1%), u hladno prešano konopljino ulje postiže se veća zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu

mješavine ekstrakta zelenog čaja i eteričnog ulja rtanjskog čaja iste koncentracije.

10. Najbolja zaštita ovog ulja od oksidacije postignuta je dodatkom mješavine ekstrakta zelenog čaja (0,1%) i ekstrakta ružmarina (0,1%) te sinergista askorbinske kiseline (0,01%).
11. Askorbinska kiselina pokazuje bolje sinergističko djelovanje od limunske kiseline.

7. LITERATURA

- Bockisch, M.: Fats and Oils Handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Callaway, J. C., Pate, D. W.: Hempseed oil. U: Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils (Moreau, R. A., Kamal-Eldin, A., ured.), American Oil Chemists Society Press, Kuopio, str. 185-213, 2009. Pristupljeno 31. kolovoza 2016.
- Curaković, M., Lazić, V., Gvozdanović, J: Osnovne karakteristike ambalažnih materijala za pakovanje ulja, Zbornik radova, Budva, 1996.
- Dimić, E.: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 88-91, 2005.
- Dimić, E., Radoičić, J., Lazić, V., Vukša, V.: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive, Tematski zbornik, Novi Sad, 2002.
- Dimić, E., Turkulov, J.: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2000.
- Gruszka, J., Kruk, J.: RP-LC for Determination of Plastochromanol, Tocotrienols and Tocopherols in Plant Oils. *Chromatografia***66**, 909-913, 2007.
- Kriese, U., Schumann E., Weber, W. E., Beyer, M., Brühl, L., Matthäus, B.: Oil content, tocopherol composition and fatty acid patterns of the seeds of 51 *Cannabis sativa* L. genotypes. *Euphytica***137**, 339–351, 2004.
- Leizer, C., Ribnicky, D., Poulev, A., Dushenkov, S., Raskin, I.: The Composition of Hemp Seed Oil and Its Potential as an Important Source of Nutrition. *J. Nutra.Funct. Med. Foods***4**, 35-53, 2000.
- Matthäus, B., Brühl, L.: Virgin hemp seed oil: An interesting niche product. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.***110**, 655–661, 2008.
- Oomah, B. D., Busson, M., Godfrey, D. V., Drover, J. C. G.: Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil. *Food Chem.***76**, 33-43, 2002.
- Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J.: Tehnologija ulja i masti, Tehnološki fakultet; Novi Sad, 1980.

- Pokorný, J., Kalinová, L., Dysseler, P.: Determination of chlorophyll pigments in crude vegetable oils. *Pure Appl. Chem.* **67**, 1781-1787, 1995.
- Pravilnik o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu prijave uzgoja maka te uvjetima za posjedovanje opojnih droga u veterinarstvu (2012a) *Narodne novine***18**, Zagreb.
- Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/2012.
- Pravilnik o jestivim uljima i mastima (2012b) *Narodne novine***41**, Zagreb.
- Rade, D., Mokrovčak, Ž., Štrucelj, D.: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, Zagreb, 2001.
- Sacilik, K., Öztürk, R., Keskin, R.: Some Physical Properties of Hemp Seed. *Biosyst. Eng.***86**, 191-198, 2003.
- Schwartz, H., Ollilainen, V., Piironen, V., Lampi, A. M.: Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *J. Food Compos. Anal.***21**, 152-161, 2008.
- Sen, C. K., Khanna, S., Roy, S.: Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols. *Life Sci.***78**, 2088-2098, 2006.
- Simopoulos, A. P.: The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases [online], 2008.
<http://ebm.rsmjournals.com/content/233/6/674.full.pdf>
Pristupljeno 31. kolovoza 2016.
- Teh, S. S., Birch, J.: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *J. Food Compos. Anal.***30**, 26-31, 2013.
- Wilkerson, S.: Hemp, the world's miracle crop [online], 2008.
http://www.nexusmagazine.com/index.php?page=shop.product_details&flypage=shop.flypage&product_id=1768&category_id=193&option=com_virtuemart&Itemid=44
Pristupljeno 31. kolovoza 2016.