

# Utjecaj vrste pužnice i parametara prešanja sjemenke konoplje sorte Santhica 70 na iskorištenje ulja i stabilizacija s antioksidansima i sinergistima

---

Petrić, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:109:171688>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

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



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

**Josip Petrić**

**UTJECAJ VRSTE PUŽNICE I PARAMETARA PREŠANJA SJEMENKE  
KONOPLJE SORTE *SANTHICA 70* NA ISKORIŠTENJE ULJA I  
STABILIZACIJA S ANTIOKSIDANSIMA I SINERGISTIMA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, veljača, 2023.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za prehrambeno inženjerstvo

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

### Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija ulja i masti

**Tema rada** je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno- tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj 23. rujna 2022. godine.

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

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

### Utjecaj vrste pužnice i parametara prešanja sjemenke konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja i stabilizacija s antioksidansima i sinergistima

Josip Petrić, 0113143553

**SAŽETAK:** U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog konopljinovog ulja. Prešanje sjemenki konoplje provedeno je na kontinuiranoj pužnoj preši u laboratoriju. Tijekom proizvodnje ulja mijenjali su se procesni parametri: veličina otvora glave preše, temperatura glave preše te frekvencija elektromotora. Finalno hladno prešano ulje dobilo se nakon provedene sedimentacije i vakuum filtracije. U proizvedenom ulju određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga te udio netopljivih nečistoća. Na proizvedenom hladno prešanom ulju ispitan je i utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost ulja Schaal Oven testom pri 63 °C. Od antioksidanasa korišteni su ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje, ekstrakt zelenog čaja, mješavina tokoferola, kafeinska kiselina, a od sinergista askorbinska i limunska kiselina. Rezultati su pokazali da promjena procesnih parametara prešanja utječe na iskorištenje ulja, a dodaci antioksidanasa i sinergista doprinose stabilizaciji i održivosti ulja.

**Ključne riječi:** hladno prešano konopljino ulje, procesni parametri, antioksidansi, sinergisti, oksidacijska stabilnost

**Rad sadrži:** 45 stranica

12 slika

11 tablica

0 priloga

30 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

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

1. izv. prof. dr. sc. Antun Jozinović

2. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac

3. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić

4. prof. dr. sc. Stela Jokić

predsjednik

član – mentor

član

zamjena člana

**Datum obrane:** 20. veljače 2023.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## GRADUATE THESIS

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

### Graduate program Food Engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

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

**Tema rada** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI. held on September 23, 2022

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

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

### Influence of a Screw Press Type and Pressing Parameters of Hemp Seeds of the Variety *Santhica 70* on the Oil Yield and Stabilization with Antioxidants and Synergists

Josip Petrić, 0113143553

**SUMMARY:** In this thesis, the influence of process parameters on the use of cold-pressed hemp oil was investigated. The pressing of hemp seeds was carried out on a continuous screw press in the laboratory. During oil production, the process parameters changed: the size of the press head opening, the temperature of the press head and the frequency of the electric motor. The final cold-pressed oil was obtained after sedimentation and vacuum filtration. The basic quality parameters of cold-pressed oil are also determined in the oil: peroxide value, free fatty acids, moisture and the proportion of insoluble impurities. The influence of the addition of antioxidants and synergists on oxidizing oils was also tested on the produced cold-pressed oil using the oven stability test at 63 °C. Rosemary extract, sage, green tea extract, tocopherol mixture, caffeic acid are used as antioxidants, and ascorbic and citric acid are used as synergists. The results showed that the change in process parameters affects the utilization of the oil, and the addition of antioxidants and synergists contribute to the stabilization and sustainability of the oil.

**Key words:** cold-pressed hemp oil, process parameters, antioxidants, synergist, oxidative stability

**Thesis contains:** 45 pages  
12 figures  
11 tables  
0 supplements  
30 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Antun Jozinović, PhD, associate prof.              | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, full prof.                  | supervisor   |
| 3. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić, PhD, assistant prof | member       |
| 4. prof. dr. sc. Stela Jokić, PhD, full prof.         | stand-in     |

**Defense date:** February 20, 2023.

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

## Popis oznaka, kratica i simbola

THC - tetrahidrokanabinol

ROO· - slobodni radikal peroksida

A· - slobodni radikal antioksidansa

R· - radikal masne kiseline

BHT – butil hidroksitoluen

BHA – butil hidroksianisol

PG – propil galat

BG – butil galat

DG – dodecil galat

OG – oktil galat

SMK – slobodne masne kiseline

Pbr – peroksidni broj

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – natrijev tiosulfat

NaOH – natrijev hidroksid

KI – kalijev jodid

EPA – eikosapentaenska kiselina

DHA – dokosaheksaenska kiselina

## Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1.	SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA .....	4
2.1.1.	Uvjeti za kvalitetu sirovine .....	4
2.1.2.	Kontrola kvalitete sirovine .....	4
2.1.3.	Industrijska konoplja (ulje, kemijski sastav).....	5
2.2.	PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE .....	9
2.3.	PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA .....	10
2.4.	PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE HLADNO PREŠANIH ULJA .....	13
2.5.	VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA.....	13
2.5.1.	Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja .....	14
2.5.2.	Kemijski procesi kvarenja .....	14
2.6.	STABILIZACIJA BILJNIH ULJA .....	15
2.6.1.	Antioksidansi .....	15
2.6.2.	Sinergisti.....	16
2.7.	OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA .....	16
	AOM test .....	17
	Rancimat test .....	17
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1.	ZADATAK .....	19
3.2.	MATERIJALI I METODE.....	19
3.2.1.	Materijali.....	19
3.2.2.	Metoda određivanja ulja u sjemenkama i pogači .....	21
3.2.3.	Određivanje vode u sjemenkama i pogači.....	22
3.2.4.	Izračunavanje stupnja djelovanja preše .....	22
3.3.	ODREĐIVANJE PARAMETARA KVALITETE ULJA .....	23
3.3.1.	Određivanje peroksidnog broja (Pbr) .....	23
3.3.2.	Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK).....	24
3.3.4.	Određivanje netopljivih nečistoća .....	25
3.3.5.	Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom .....	26
4.	REZULTATI .....	29
5.	RASPRAVA.....	35
6.	ZAKLJUČCI.....	40
7.	LITERATURA .....	42

## **1. UVOD**

Hladno prešana ulja dobivaju se postupkom prešanja pri čemu je vrlo važna kvaliteta same sirovine. Prije nego sirovina dođe do postupka prešanja, prolazi kroz procese čišćenja, sušenja, ljuštenja i mljevenja, prešanjem proizvedeno sirovo ulje podvrgava se pročišćavanju vodom, taloženjem, centrifugiranjem i filtriranjem.

Konoplja (*Cannabis sativa L.*), jednogodišnja je zeljasta biljka koja se prvenstveno uzgaja za dobivanje vlakana, ali vrlo su značajne i konopljine sjemenke koje se koriste za proizvodnju jestivog ulja. Ulje koje se proizvodi iz konopljinih sjemenki zeleno-smeđe je boje i okusa koji podsjeća na ulje sjemenke maka (Dimić, 2005.).

Za ovaj diplomski rad i dobivanje hladno prešanog ulja koristile su se konopljine sjemenke sorte *Santhica 70*. Prešanje sjemenki konoplje provodilo se na kontinuiranoj pužnoj preši pri čemu je ispitan utjecaj vrste pužnice, temperature grijača glave preše, nastavka za izlaz pogače te frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja. Nakon postupka prešanja provedeno je prirodno taloženje sirovog ulja i vakuum filtracija kako bi se dobio završni volumen finalnog ulja za daljnje analize.

Na hladno prešanom ulju određeni su i osnovni parametri kvalitete ulja: udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, udio vlage i netopljive nečistoće. Osim toga, zadatak je bio odrediti oksidacijsku stabilnost ulja dodatkom antioksidansa i sinergista Oven testom u trajanju od 4 dana i pri temperaturi 63 °C. Oksidacijska stabilnost vrlo je važno svojstvo biljnih ulja jer se može procijeniti duljina roka trajanja, kvaliteta te utjecaj na zdravlje ljudi.



## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

Uljarice su biljke koje se koriste za proizvodnju biljnih ulja. Za proizvodnju jestivih ulja, koristi se više od dvadeset vrsta uljarica, od kojih dvanaest ima ekonomski značaj. Uljarice su sirovine koje moraju sadržavati minimalni udio ulja kako bi bile ekonomski prihvatljive te kako bi se osiguralo iskorištenje sirovine (Dimić, 2005.).

Prema porijeklu sjemena, porijeklu sirovine i sadržaju masnih kiselina biljna ulja možemo podijeliti na:

- ulja i masti iz mesnatog dijela ploda (masline, avokado),
- ulja i masti prema porijeklu biljke (ulje leguminoza, kikiriki, soja),
- ulja i masti prema udjelu masnih kiselina,
  - ulja linolenske kiseline (konoplja),
  - ulja palmitinske kiseline (pamukovo, palmino),
  - ulja linolne i oleinske kiseline (suncokretovo, repičino, sezamovo),
  - laurinske masti i ulja (kokosovo),
  - ulja palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac) (Bockisch, 1998.).

### 2.1.1. Uvjeti za kvalitetu sirovine

Kvaliteta sirovine vrlo je važna za proizvodnju hladno prešanih ulja. Kako bi se osigurala kvaliteta kod proizvodnje sirovine, tijekom skladištenja i same prerade, odnosno kako bi se spriječila kontaminacija nepoželjnim tvarima potrebno je zadovoljiti uvjete osiguranja kvalitete kao što su: odabir sirovine, uvjeti proizvodnje, uvjeti žetve i transporta te kontrola skladištenja i kvalitete do i tijekom finalne obrade (Dimić, 2005.).

### 2.1.2. Kontrola kvalitete sirovine

Kontrola kvalitete sirovine obuhvaća:

- kontrolu tehnološke kvalitete,
- mikrobiološku kontrolu,
- kontrolu senzorskih svojstava,
- kontrolu kemijske kvalitete sirovine,

- kontrolu zdravstveno – higijenske ispravnosti (Dimić, 2005.).

Kontrola kvalitete sirovine također je važan parametar kod proizvodnje hladno prešanih ulja jer se procjenom senzorske kvalitete dobiju informacije o zdravstvenoj ispravnosti i fiziološkom stanju sirovine koje će pokazati odgovara li sirovina samoj tehnologiji i uvjetima proizvodnje ulja. Za proizvođača, a i prema zakonu, vrlo je važno određivanje kemijskog sastava sjemena te senzorskih svojstava prilikom proizvodnje hladno prešanih ulja (Dimić, 2005.; Bockisch, 1998.).

Senzorska svojstva, sadržaj vlage, udio ulja (sastav masnih kiselina) najvažniji su pokazatelji kvalitete koji se kontroliraju kemijskim analizama, a uz to kontrolira se tehnološka kvaliteta i sama mikrobiološka ispravnost (Dimić, 2009.).

### **2.1.3. Industrijska konoplja (ulje, kemijski sastav)**

Konoplja (*Cannabis sativa L.*) jednogodišnja je biljka koja se koristi u proizvodnji tekstila i užadi (tekstilna konoplja), a zadnjih godina konopljin sjemenke nalaze veliku primjenu u proizvodnji ulja. Industrijska konoplja se zbog niskog sadržaja psihoaktivne tvari (THC) ne može upotrebljavati za proizvodnju droge i iz tog razloga je potpuno legalna (Dimić, 2005.). Tri su tipa konoplje: konoplja s manjim udjelom THC-a, konoplja s visokim udjelom THC-a (2-6 %) te konoplja za uzgoj vlakana (<0,25 % THC-a) (Pravilnik, 2012a).

Sjemenke konoplje zbog svog nutritivnog sastava pozitivno utječu na ljudsko zdravlje, snižavaju krvni tlak i smanjuju kolesterol, a sadrže 25-35 % ulja, 20-25 % proteina i 20-30 % ugljikohidrata (Oomah i sur., 2002.). Sadrže minerale, vitamine B skupine, vitamin A te vitamine D i E. Obogaćene su fosfolipidima, antioksidansima, karotenom i dobar su izvor aminokiselina (Wilkerson, 2008.).

Organske sjemenke konoplje, sorte Santhica 70 prikazane su na **Slici 1.** i korištene su u proizvodnji hladno prešanog ulja.



**Slika 1.** Industrijska konoplja sorta Santhica 70

### **Kemijski sastav konopljinovog ulja**

Udio i sastav tokoferola te sastav masnih kiselina uvelike utječu na kvalitetu konopljinovog ulja. Zbog visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina: oleinska (10-16 %), linolna (50-60 %),  $\alpha$  – linolenska (20-25 %) i  $\gamma$  – linolenska (1-6 %) konopljinovo ulje ima visoku nutritivnu vrijednost, a također sadrži i kiseline kao što su eikosenska i stearinska koje imaju i prehrambeni značaj (Small, 2015.). Konopljinovo ulje se osim za prehranu koristi u medicinske svrhe te u kozmetičkoj industriji. Najviše zbog sadržaja  $\gamma$  – linolenske kiseline, konopljinovo ulje pozitivno utječe na mentalno zdravlje i opće stanje organizma, smanjuje osjećaj umora i ima pozitivne učinke na upalne bolesti (neurodermatitis), te živčane bolesti (dijabetična neuropatija). Koristi se i u kozmetičkoj industriji u proizvodnji krema, sapuna, šampona gdje ulje pomaže kod usporavanja procesa starenja kože i reguliranja vlažnosti kose (Dimić, 2005.).

Sastav masnih kiselina konopljinovog ulja (% m/m) prikazan je u **Tablici 1.**

**Tablica 1** Sastav masnih kiselina konopljinovog ulja (% m/m) (Dimić, 2005.).

	Karlović, Đ. i sur (1996)	Wirtshafter, D.J.D. (1995)	Baza podataka Laboratorije za tehnologiju biljnih ulja i proteina (Novosadska)	Baza podataka Laboratorije za tehnologiju biljnih ulja i proteina (Felina 44)
C <sub>16:0</sub> palmitinska	6,1	6,1	7,32	8,04
C <sub>16:1</sub> palmitoleinska	-	0,3	-	-
C <sub>18:0</sub> stearinska	3,1	2,1	2,97	3,14
C <sub>18:1</sub> oleinska	13,0	12,0	14,55	15,24
C <sub>18:1</sub> trans - elaidinska	0,7	-	-	-
C <sub>18:2</sub> linolna	56,2	56,9	55,5	53,01
C <sub>18:3</sub> α - linolenska	17,3	18,9	14,35	12,98
C <sub>18:3</sub> γ - linolenska	1,2	1,7	0,80	1,91
C <sub>20:0</sub> arahinska	0,3	0,5	0,87	1,04
C <sub>22:0</sub> behenska	0,4	0,3	-	-
C <sub>22:1</sub> eruka	-	0,2	-	-
Odnos ω-6/ω-3	3,3:1	3,1:1	3,93:1	4,24:1

(-) nije određivano

Osim sastava masnih kiselina, ulje sjemenki konoplje dobar je izvor tokoferola, tokotrienola i plastokromanola-8 (PC-8) koji smanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti te sprječavaju oksidaciju nezasićenih masnih kiselina (Kriese i sur., 2004.).

Udio tokoferola u ulju konoplje prikazan je u **Tablici 2**.

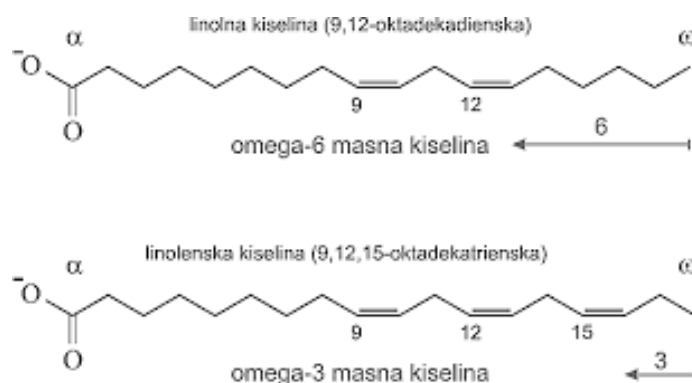
**Tablica 2** Udio tokoferola u ulju konoplje (Matthäus i Brühl, 2008).

Autor rada	Tokoferoli (mg kg <sup>-1</sup> )					
	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 Özdemir (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; -nije određivano

$\omega$ -3 ( $\alpha$  - linolenska) i  $\omega$ -6 masne kiseline (linolna) višestruko su nezasićene masne kiseline koje se strukturno razlikuju po mjestu dvostruke veze.  $\alpha$  – linolenska i linolna kiselina ubrajaju se u esencijalne masne kiseline, što znači da ih ljudski organizam ne može sam sintetizirati, već ih moramo unositi hranom. Imaju pozitivan učinak na ljudski organizam. Utječu na bolesti krvožilnog sustava i imaju protuupalna svojstva (Tortosa-Caparrós i sur, 2017.).  $\omega$ -3 masna kiselina nalazi se u kloroplastima zelenog povrća i sjemenkama lana i repice, a  $\omega$ -6 je pronađena u sjemenkama većine biljaka. Obje kiseline se metaboliziraju u dugolančane masne kiseline,  $\alpha$  – linolenska u EPA (20:5 $\omega$ 3) i DHA (22:6 $\omega$ 3), a linolna u arahidonsku (20:4 $\omega$ 6) (Simopoulos, 2008).

Na **Slici 2** prikazane su strukturne formule omega 3 i omega 6 masnih kiselina.



Slika 2 Strukturna formula  $\omega$ -3 i  $\omega$ -6 masnih kiselina (WEB 1.).

## 2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Skladištenje sirovine koja se koristi za dobivanje ulja potrebno je provoditi na način koji će osigurati dobivanje kvalitetnog hladno prešanog i djevičanskog ulja. Upravo iz tih razloga vrlo je važno kvalitetno i pravilno provesti žetvu, očistiti i osušiti sirovinu kako bi se očuvala svojstva sirovine, proteini, ulje i ostale značajne komponente.

Prije postupaka čišćenja i sušenja, provodi se žetva kako bi se uklonilo sjeme i dijelovi biljke da ne bi došlo do kontaminacije. Potrebno je paziti i na vrijeme žetve jer preuranjena žetva može dovesti do povećane vlage u sjemenu. Slijedi postupak čišćenja, a zatim i sušenja kako bi se snizio udio vode u sjemenu do te količine kod koje će se postići najbolje iskorištenje sirovine. Sušenje se može provoditi na dva načina, hlapljenjem ili isparavanjem. Najčešće se koristi obično ili vakuum sušenje (Dimić, 2005.).

Posljednja faza u cjelokupnom procesu je skladištenje, a osnovni cilj je očuvanje kvalitete sirovine i komercijalne vrijednosti. Razlikujemo dva tipa skladištenja, a to su trajna i privremena. Trajna skladišta su silosi i podna skladišta, a privremena mogu biti nadstrešnice. Kvarenje sirovine i gubici zrna u ovoj su fazi neizbježni i vrlo je bitno da se provode postupci provjetravanja i sušenja sirovine (Bockisch, 1998.).

### 2.3. PROCES PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

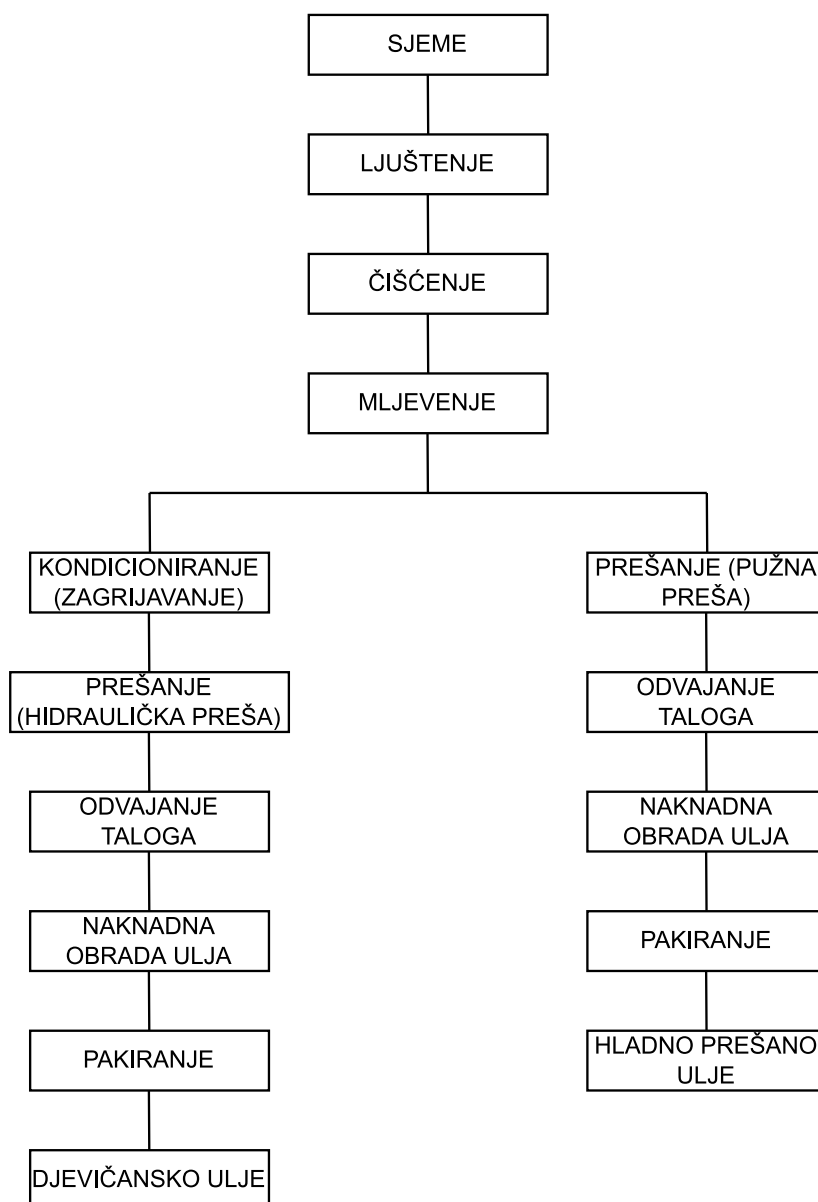
Hladno prešana biljna ulja proizvode se najstarijim načinom proizvodnje ulja, a to je prešanje. Prešanje podrazumijeva primjenu visokih tlakova tijekom izdvajanja ulja mehaničkim putem iz sirovine. Tri su zahtjeva prešanja:

- da ulje zadrži svoja prirodna svojstva nakon prešanja,
- da ima manje nepoželjnih sastojaka kako bi se moglo obrađivati blagim sredstvima prilikom rafinacije,
- da ulje bude ugodnog mirisa i okusa karakterističnog za sirovinu i dobre kvalitete (Čorbo, 2008.).

Sirovina prije prešanja prolazi kroz faze čišćenja, ljuštenja i mljevenja, a finalni proizvod, ulje, dobije se pročišćavanjem sirovog ulja vodom, filtriranjem, taloženjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, 2019.).

Na **Slici 3** prikazana je blok shema proizvodnje jestivog hladnog prešanog i djevičanskog ulja





**Slika 3** Blok shema proizvodnje jestivog hladno prešanog ulja i djevičanskog ulja (Dimić i sur., 2002.)

### Čišćenje sjemenki

Kod čišćenja sjemenki uljarica vrlo je bitno uklanjanje organskih i anorganskih nečistoća kako ne bi došlo do oštećenja stroja npr. komadićima metala, dok uklanjanjem organskih nečistoća dobije se finalno ulje koje ima bolja senzorska svojstva.

### Ljuštenje sjemenki

Ljuštenje sjemenki provodi se kako bi se poboljšala kvaliteta hladno prešanog ulja, da se poboljšaju senzorska svojstva i oksidacijska stabilnost ulja te smanji udio voskova. Vrlo je važno sjemenke

uljarice, zbog različitih veličina, frakcionirati prema veličini, prilagoditi na način da manje sjemenke ne bi ostale neoljuštene, a da se kod većih sjemenki ne ošteti jezgra.

### Mljevenje sjemenki

Postupak mljevenja sjemenki provodi se iz nekoliko razloga:

- razaranje stanice tkiva kako bi se ulje lakše izdvojilo,
- dobivanje optimalne veličine čestica kako bi omogućilo lakše izdvajanje ulja tijekom prešanja,
- kraće vrijeme ekstrakcije kod ekstrakcije otapalima.

Mlinovi koji se koriste tijekom mljevenja sjemenki:

- mlinovi na valjke – najčešće primjenjivani,
- mlinovi na ploče – za pogače,
- mlinovi čekićari .

### Prešanje

Prešanje je postupak dobivanja hladno prešanih ulja primjenom pužne preše koje imaju najširu primjenu u industriji ulja. Pužna preša (**Slika 4**) sastoji se od kućišta, vodoravnog puža na glavnoj osovini, koša oko puža, uređaja za punjenje i doziranje materijala te uređaja za regulaciju debljine pogače. Pužnica potiskuje sjemenke uljarice iz većeg u manji zatvoreni prostor te dolazi do povećanja radnog tlaka zbog kojeg dolazi do cijeđenja ulja. Najvažniji čimbenici koji utječu na uspješnost postupka prešanja su konstrukcija preše, način pripreme materijala te procesni parametri (tlak, temperatura i vrijeme trajanja) (Moslavac, 2015.).



**Slika 4** Pužna preša

Tijekom postupka prešanja zajedno sa sirovim ulje izlaze i netopljive nečistoće (dijelovi sjemena, masna prašina) koje se postupkom sedimentacije (taloženja) odvajaju iz ulja u periodu dok ono odležava u rezervoarima pri sobnoj temperaturi. Nakon toga slijedi filtracija prilikom koje se odvija propuštanje sirovog ulja kroz filter i uklanjanje nečistoća.

Za dobivanje ulja bez taloga, prije filtracije provode se postupci sedimentacije i dekantiranja. Dozvoljena količina netopljivih nečistoća ne smije prelaziti 0,05 %. (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 11/2019).

#### **2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE HLADNO PREŠANIH ULJA**

Za pakiranje hladno prešanih ulja kao ambalažni materijali koriste se spremnici od inoksa, tamno staklo te polimerni i kombinirani materijali. Sam proces pakiranja ulja obuhvaća punjenje, zatvaranje, obilježavanje pakiranja, etiketiranje te paletizaciju (Dimić, 2005.).

Jestiva biljna ulja vrlo su nestabilni i osjetljivi proizvodi i zbog toga ambalaža u koju se pakiraju mora dati potpunu zaštitu do trenutka upotrebe samog ulja.

Kvalitetna ambalaža mora zadovoljiti sljedeće uvjete:

- potpunu zaštitu proizvoda,
- onemogućiti interakciju s proizvodom,
- ima poželjna svojstva barijere prema plinovima, pari i svjetlosti,
- imati dobra fizičko – mehanička svojstva,
- lako se otvarati,
- pružiti sve potrebne informacije (Čorbo, 2008.).

#### **2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA**

Hladno prešana ulja zbog svojih prirodnih svojstava podložna su kvarenju. Procesi koji dovode do kvarenja ulja mogu biti:

- enzimski,
- mikrobiološki,
- kemijski (Noelia i sur., 2018.).

Kvarenjem ulja dolazi do narušavanja njegove prehrabene vrijednosti zbog gubitaka bioaktivnih komponenti (minerali, pigmenti, vitamini, esencijalne masne kiseline), a samim time narušavaju se

i njegova organoleptička svojstva. Smanjenje udjela ovih komponenti pogoduje nastanku nepoželjnih sastojaka u ulju kao npr., peroksida, slobodnih radikala, slobodnih masnih kiselina i dr.

### 2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja

**Hidrolitička razgradnja** je proces kvarenja ulja i masti u prisustvu vode, temperature i lipolitičkih enzima pri čemu dolazi do cijepanja esterske veze i nastanka SMK.

**$\beta$  – ketooksidacijsko kvarenje** je mikrobiološko kvarenje do kojeg dolazi kod reakcije zasićenih masnih kiselina u prisutnosti mikroorganizama iz zraka. Uzročnici reakcije su plijesni roda *Penicillium* i *Aspergillus* te bakterije *Bacillus subtilis* i *Bacillus mesentericus*. Dolazi do nastanka metil ketona koji su neugodnog mirisa i okusa te se zbog toga narušavaju organoleptička svojstva ulja. Sprječavanje  $\beta$  – ketooksidacije postiže se dodavanjem aditiva i stvaranjem nepovoljnih uvjeta za mikroorganizme (pasterizacija, sterilizacija, snižavanje pH-vrijednosti) (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

### 2.5.2. Kemijski procesi kvarenja

Najčešći uzročnici kvarenja masti i ulja kemijski su procesi:

- Autooksidacija,
- Termooksidacija,
- Reverzija.

#### **Autooksidacija**

Autooksidacija je proces kvarenja ulja i masti kojeg uzrokuje djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Proooksidansi (teški metali, svjetlost, temperatura) su čimbenici koji u uljima i mastima ubrzavaju proces autooksidacije, a čimbenici koji usporavaju ovaj proces nazivaju se antioksidansi. Proces autooksidacije provodi se u tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija. U prvoj fazi, inicijaciji, dolazi do nastanka slobodnih radikala zbog reakcije nezasićenih masnih kiselina s kisikom. Nakon inicijacije slijedi druga faza, propagacija u kojoj nastaju slobodni radikali peroksida i hidroperoksidi koji daju užegao miris jer se pri visokim temperaturama razgrađuju na aldehide i ketone. U trećoj i posljednoj fazi, terminaciji dolazi do nastanka polimera slobodnih radikala (Talbot, 2016.).

## **Termooksidacija**

Termooksidacija je proces koji uzrokuje promjenu sastava i boje ulja. Ove promjene nastaju zagrijavanjem ulja na temperaturama višim od 150 °C pri čemu nastaju produkti termooksidacije kao što su cikličke masne kiseline, polimeri, dimeri koji su štetni za zdravlje potrošača (Vidyasagar i sur., 1996.).

## **Reverzija**

Reverzija je proces kvarenja ulja kojeg uzrokuju negliceridni sastojci i razgradni produkti linolenske kiseline, a javlja se kod repičinog i sojinog ulja. Sprječavanje kvarenja ulja reverzijom postiže se hidrogenacijom ulja i dodatkom aditiva (Oštrić-Matijašević i Turkolov, 1980.).

## **2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA**

### **2.6.1. Antioksidansi**

Antioksidansi su kemijski spojevi koji se koriste za usporavanje procesa autooksidacije te stabilizacije ulja i masti. Djelovanje (jače i slabije) antioksidanasa ovisi o vrsti antioksidansa, njihovoj koncentraciji, uvjetima čuvanja i vrsti masti. Npr. biljna ulja sadrže dovoljno prirodnih antioksidanasa pa ih ne treba dodavati da ne bi imali prooksidativno djelovanje, dok se kod životinjskih masti moraju dodati jer oni ne sadrže prirodne antioksidanse. Antioksidansi mogu biti prirodni i sintetski. Najpoznatiji prirodni antioksidansi su tokoferoli, zatim ekstrakti ružmarina i žalfije. Najzastupljeniji sintetski antioksidansi su BHT (butil hidroksitoluen), BHA (butil hidroksianisol), PG (propil galat), OG (oktil galat), BG (butil galat) i DG (dodecil galat) koji se dodaju u koncentraciji od 0,005 do 0,02 %. Vrlo je važno da se antioksidansi dobro otapaju u uljima i mastima, ne mijenjaju organoleptička svojstva ulja, imaju prihvatljivu cijenu te da imaju aktivno djelovanje prilikom dodavanja u malim koncentracijama (Čorbo, 2008.).

Prirodni antioksidansi zdravstveno su sigurniji i imaju efikasnije djelovanje nego sintetski, a u posljednje vrijeme značajno se istražuju različiti biljni materijali koji imaju antioksidacijska svojstva za stabilizaciju ulja, kao što su ekstrakti začinskih biljaka, kadulje, cimeta, zelenog čaja i mnogih drugih (Moslavac i sur., 2010.).

### Mehanizam djelovanja antioksidansa

Prema istraživanju Oštrić-Matijašević i Turkulov (1980.), antioksidansi sprječavaju oksidacijsko kvarenje biljnih ulja kroz dvije reakcije:

1. Antioksidans (AH) daje vodik koji se veže na radikal masne kiseline ili slobodni radikal peroksida



2. Slobodni radikal antioksidansa se veže na slobodni radikal



### 2.6.2. Sinergisti

Sinergisti nemaju antioksidacijsko djelovanje, no dodavanjem sinergista u antioksidanse produžuje se njihovo djelovanje. Najčešće korišteni sinergisti u kombinaciji s antioksidansima su limunska, vinska, octena i askorbinska kiselina te lecitin. Količina sinergista koja se dodaje kreće se u udjelima od 0,005 % do 0,0 2% (Čorbo, 2008.).

Vrlo je važno znati da svaki sinergist ne odgovara svakom antioksidansu i potrebno je utvrditi koji sinergist najbolje odgovara kojem antioksidansu.

## 2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja je vrlo bitna stavka kod proizvodnje jestivih biljnih ulja. Oksidacijska stabilnost određuje se kako bi se utvrdio rok trajanja ulja prije nego dođe do autooksidacijskog kvarenja te kako bi se mogli odrediti potrebni uvjeti i načini skladištenja ulja. Različite su metode određivanja oksidacijske stabilnosti, a najčešće se koriste analitičke metode, testovi ubrzane oksidacije ulja (Schaal oven test, AOM test i Rancimat test) (Moslavac i sur., 2009.).

### 2.7.1. Testovi ubrzane oksidacije ulja

#### Schaal oven test

Schaal oven test jedan je od najstarijih testova za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja i masti. Kod ove metode, uzorci ulja drže se u sušioniku na temperaturama 60 – 63 °C pri čemu se prati porast peroksidnog broja (Pbr).

Rezultati dobiveni Schaal Oven testom izražavaju se kao:

- vrijednost Pbr (peroksidnog broja) nakon određenog vremena trajanja testa (4 dana),
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užglosti organoleptičkim ispitivanjima,
- vrijeme u danima za koje peroksidni broj dosegne određenu vrijednost (Čorbo, 2008.).

#### AOM test

AOM test ili Swift test se provodi na način da se uzorci ulja zagriju na temperaturu 97,8 °C i prolaskom struje pročišćenog zraka. Uzorcima ulja određuje se peroksidni broj u određenim vremenskim intervalima, dok se ne postigne vrijednost koja iznosi 5 mmol O<sub>2</sub>/kg, a kvalitetna ulja nakon trajanja testa od 8 sati moraju imati vrijednost Pbr koja će biti manja od ovih 5 mmol O<sub>2</sub>/kg (Rade i sur., 2001.).

#### Rancimat test

Rancimat test je analitička metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja koja se provodi u Rancimat uređaju prilikom koje se uzorci ulja, slično kao kod AOM testa, podvrgavaju visokoj temperaturi (100 – 120 °C) i propuhivanjem zraka kroz uzorak. Ovi uvjeti uzrokuju ubrzano kvarenje ulja nastankom hidroperoksida (primarnih produkata) i niskomolekularnih hlapivih kiselina (mravlja, octena, propionska). Na temelju izdvojenih kiselina, koje se uvode u destiliranu vodu pri čemu dolazi do porasta provodljivosti, mjeri se indukcijski period (IP), odnosno vremenski period u kojem poraste vodljivost. Indukcijski period (IP), koji se mjeri u satima, pokazuje oksidacijsku stabilnost ulja, i ovisno o njegovom trajanju (što je duži), održivost ulja je bolja (Dimić i Turkulov, 2000.; Symoniuk i sur., 2018.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara prešanja (vrste pužnice (dubina navoja 5 i 8 mm), frekvencija elektromotora, veličina otvora glave preše, temperatura grijača glave preše) na iskorištenje hladno prešanog ulja sjemenke konoplje sorte *Santhica 70*. Ispitivan je i utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na održivost (oksidacijsku stabilnost) hladno prešanog konopljinog ulja primjenom Oven testa pri konstantnoj temperaturi od 63 °C tijekom 4 dana. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su: ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt kadulje, kafeinska kiselina i mješavina tokoferola. Kao sinergisti korištene su limunska i askorbinska kiselina. Prije postupka ispitivanja oksidacijske stabilnosti, primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja: udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, udio vlage i udio netopljivih nečistoća.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Materijali

##### Hladno prešano konopljino ulje i sjemenke konoplje

Za ovo istraživanje korištena je osušena i neoljuštena je sjemenka konoplje sorte *Santhica 70*. Prešanje sjemenke se provodilo na kontinuiranoj laboratorijskoj pužnoj preši, kapaciteta 20-25 kg/h proizvođača ElektroMotor – Šimon d.o.o. Nakon prešanja, dobiveno sirovo ulje (Slika 5) taložilo se 14 dana pri sobnoj temperaturi, nakon čega se vakuum filtracijom dobilo finalno hladno prešano konopljino ulje (Slika 6).



Slika 5 Sirovo ulje i pogača nakon prešanja



Slika 6 Vakuum filtracija sirovog ulja

## Antioksidansi

### Ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS

OxyLess CS ekstrakt je listova ružmarina (*Romarinus officinalis L.*) proizveden u Francuskoj, tvrtka NATUREX. Koristio se pojedinačno te u kombinaciji s askorbinskom i limunskom kiselinom u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

### Ekstrakt zelenog čaja

Ekstrakt zelenog čaja, proizvela je tvrtka Podravka, a korišten je pojedinačno te u kombinaciji s limunskom kiselinom u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

**Kadulja**

Proizveden u Francuskoj (tvrtka Naturex), upotrijebljen u udjelu 0,2 % računato na masu ulja.

**Kafeinska kiselina**

Proizvođač je Sigma Aldrich, čistoće veće od 98 %. U ispitivanju upotrijebljen u udjelu 0,1 % računato na masu ulja.

**Mješavina tokoferola**

U ispitivanju mješavina tokoferola korištena je u udjelu 0,2 % računato na masu ulja. Tokoferoli se prirodno nalaze u biljnim uljima i služe kao sredstvo za stabilizaciju boja. Industrijski se dobivaju ekstrakcijom iz biljnih sjemenki npr. sojine, pšenične klice. Kao mješavina sastoji se od 0 – 15 %  $\alpha$ -tokoferola, manje od 5 %  $\beta$ -tokoferola, 55 – 75  $\gamma$ -tokoferola i 20 – 30 %  $\delta$ -tokoferola.

**Limunska i askorbinska kiselina**

Korištene su kao sinergisti u udjelu 0,01 %, bijele su kristalne tvari, topljive u vodi. Proizvođač je T.T.T.d.o.o., Hrvatska.

**3.2.2. Metoda određivanja ulja u sjemenkama i pogači**

Određivanje udjela ulja u sjemenkama i pogači provedeno je postupkom ekstrakcije po Soxhlet-u (**Slika 7**). U ovom postupku kao otapalo korišten je petrol-eter. Na prethodno osušene i izvagane tikvice stavlja se ekstraktor s tuljkom u kojem se nalazi uzorak za analizu. Dodaje se otapalo, pričvrsti hladilo i ekstrakcija se provodi dok se uzorak ne iscrpi. Nakon završene ekstrakcije, otapalo se predestilira, a ulje zaostalo u tikvici se suši i važe.

Udio ulja računa se formulom:

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

a – masa tikvice s uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 7 Metoda ekstrakcije ulja po Soxhlet-u

### 3.2.3. Određivanje vode u sjemenkama i pogači

Određivanje vode u sjemenkama i pogači provodi se standardnom metodom (ISO 665:1991) u sušioniku na temperaturi  $103 \pm 2$  °C. U prethodno izvaganu i osušenu posudicu dodaje se 5g uzorka i stavi u sušionik (103 °C). Nakon 2h sušenja posudica se sa zatvorenim poklopcem stavlja u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon toga, sušenje se ponavlja svakih sat vremena s podignutim poklopcem do konstantne mase, odnosno dok razlika dva uzastopna mjerenja ne bude najviše 0,005g.

Udio vode u sjemenkama i pogači računa se po formuli:

$$\% \text{vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

$m_0$  – masa prazne posudice (g),

$m_1$  – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g),

$m_2$  – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

### 3.2.4. Izračunavanje stupnja djelovanja preše

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

$$U (\%) = U_0 - U_p \times (a/b)$$

U – količina prešanog ulja (%),

U<sub>0</sub> – udio ulja u sirovini (%),

U<sub>p</sub> – udio ulja u pogači (%),

a – suha tvar u sirovini (%),

b – suha tvar u pogači (%).

Stupanj djelovanja prešanja se računa prema formuli:

$$P = (U/U_0) \times 100 (\%)$$

U – količina prešanog ulja (%),

U<sub>0</sub> – udio ulja u sirovini (%)

### 3.3. ODREĐIVANJE PARAMETARA KVALITETE ULJA

#### 3.3.1. Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Peroksidni broj pokazatelj je užeglosti neke masti ili ulja, a njime se određuju primarni produkti oksidacije (hidroperoksidi). Peroksidni broj predstavlja mL 0,1M otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potrebnog za redukciju one količine joda koju oslobodi 1g ulja iz kalij jodida.

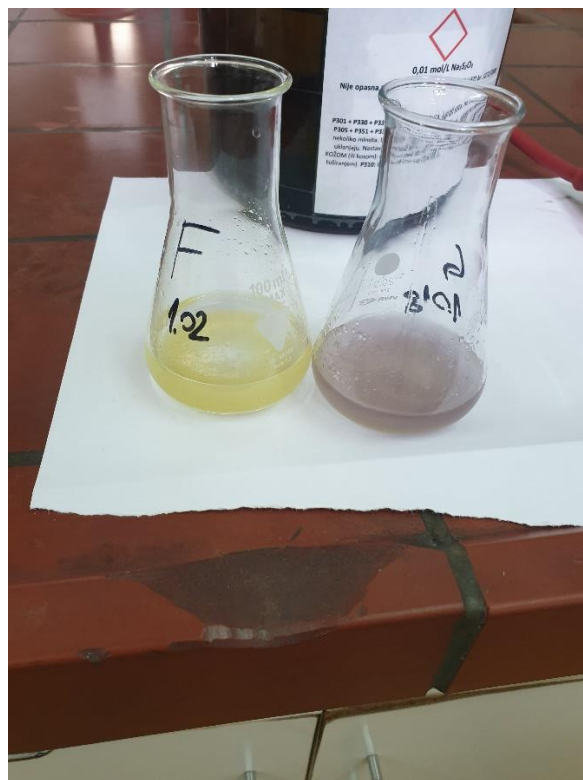
U uzorak ulja dodaje se ledena octena kiselina i kloroform, promiješa se te dodaje otopina kalijevog jodida (KI). Uzorak se miješa jednu minutu i razrjeđuje s prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Zatim se u uzorak doda par kapi otopine škroba kao indikatora i titrira s otopinom Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (natrijev tiosulfat) do nestanka boje koja je postojana 15 sekundi (**Slika 8**).

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

V<sub>1</sub> – volumen otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL),

V<sub>0</sub> – volumen otopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL),

m – masa uzorka ulja (g).



Slika 8 Određivanje peroksidnog broja

### 3.3.2. Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Masti i ulja u svom sastavu, osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole, sadrže i udio slobodnih masnih kiselina (SMK). Udio SMK u ulju ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja, a mogu se izraziti kao kiselinski broj, kiselinski stupanj i % oleinske kiseline. Metoda se temelji na titraciji ulja otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) uz dodatak fenolftaleina kao indikatora do promjene boje.

Udio SMK izražen kao % oleinske kiseline, računa se prema formuli:

$$\text{SMK (\%)} = V \times c \times M / 10 \times m$$

V – volumen utrošene otopine NaOH za titraciju (mL),

c – koncentracija NaOH utrošenog za titraciju (0,1 mol/L),

M – molekulska masa oleinske kiseline (282 g/L),

m – masa uzorka ulja (g).

### 3.3.3. Određivanje vlage u ulju

Količina vlage (vode) zajedno s hlapljivim tvarima važan je pokazatelj kvalitete biljnih ulja. Zbog prisustva vlage u ulju, dolazi do hidrolitičkih promjena što rezultira porastom kiselosti ulja i povećanjem udjela SMK čime se narušava kvaliteta ulja.

Metoda određivanja vlage u ulju temelji se na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem u sušioniku na temperaturi od 103 °C. Prethodno izvagan uzorak dodaje se u posudicu s poklopcem i suši 2 sata u sušioniku (103 °C), hladi i važe. Postupak se ponavlja sve dok gubitak mase između dva mjerenja ne bude manji od 0,002g.

Udio vlage u ulju računa se prema formuli:

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

$m_0$  – masa prazne posudice (g),

$m_1$  – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g),

$m_2$  – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)

### 3.3.4. Određivanje netopljivih nečistoća

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće u ulju koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci. U uljima dobre kvalitete, udio nečistoća je niži od 0,05 %.

Uzorak u kojem se određuje udio netopljivih nečistoća tretira se organskim otapalom (n-heksan ili petrol-eter). Dobivena otopina se filtrira kroz stakleni filter lijevak sa sinteriranim dnom uz ispiranje taloga istim otapalom (**Slika 9**). Netopljivi talog koji je zaostao suši se do konstante mase i važe.

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

$m_0$  – masa uzorka (g),

$m_1$  – masa osušenog lijevka (g),

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

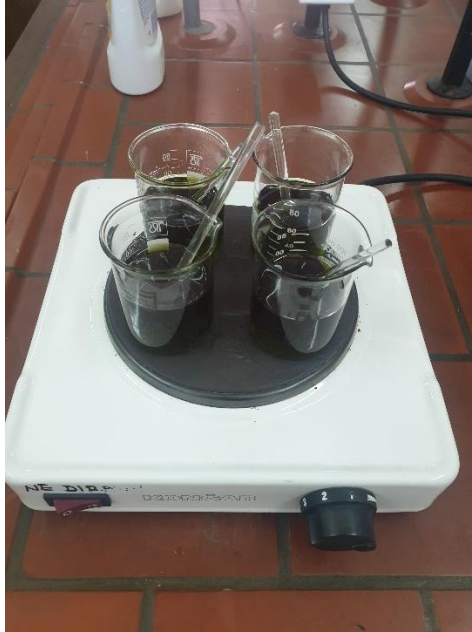


**Slika 9** Filtracija organskim otapalom

### 3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Oven testom

Za provedbu Oven testa korišteno je proizvedeno hladno prešano konopljino ulje nakon filtracije i sedimentacije. Za određivanje oksidacijske stabilnosti koristili su se antioksidansi i sinergisti. Jedan je uzorak ulja ispitivan bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak), dok su se u ostalim uzorcima koristili antioksidansi pojedinačno te u kombinaciji sa sinergistima. Masa uzorka je bila 50g, a koristio se sušionik firme Advantage – Lab. Izvagana količina antioksidansa se dodaje u 50g ulja, uzorci se zagrijavaju na temperaturu 70 °C – 80 °C uz miješanje 30 minuta (**Slika 10**). Nakon toga uzorci se hlade i stavljaju u sušionik na konstantnu temperaturu 63 °C i tijekom 4 dana određuje oksidacijska stabilnost svakih 24 sata (**Slike 11 i 12**). Rezultati Oven testa prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja (mmol O<sub>2</sub>/kg) u vremenu od 96 sati (4 dana).





**Slika 10** Zagrijavanje uzoraka uz miješanje

Uzorci:

1. ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak)
2. ulje + 0,2 % ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS,
3. ulje + 0,2 % ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS + 0,01 % limunske kiseline,
4. ulje + 0,2 % ekstrakt ružmarina tip OxyLess CS + 0,01 % askorbinske kiseline,
5. ulje + 0,2 % ekstrakt zelenog čaja,
6. ulje + 0,2 % ekstrakt zelenog čaja + 0,01 % askorbinske kiseline,
7. ulje + 0,2 % ekstrakta kadulje,
8. ulje + 0,2 % mješavina tokoferola,
9. ulje + 0,1 % kafeinska kiselina.



**Slika 11** Uzorci u sušioniku za određivanje oksidacijske stabilnosti



**Slika 12** Laboratorijski sušionik zagrijan na 63 °C

## 4. REZULTATI

**Tablica 3** Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 8 mm. Udio ulja u sjemenkama je 32,16 %, a udio vlage u sjemenkama je 7,78 %.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 8 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
<b>16</b>	70	30	2,10	101	40	65	406,35	15,85	8,59	50,72
<b>12</b>	70	30	2,10	125	40	86	348,94	11,75	8,71	63,46
<b>10</b>	70	30	1,55	125	47	94	349,16	11,29	8,55	64,89

N= veličina otvora glave preše (mm), F= frekvencija elektromotora (Hz), T= temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C)

**Tablica 4** Utjecaj frekvencije elektromotora tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 8 mm.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 8 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
16	70	<b>40</b>	1,22	90	41	45	422,49	19,43	8,37	39,58
16	70	<b>30</b>	2,10	101	40	65	406,35	15,85	8,59	50,72
16	70	<b>25</b>	2,23	104	39	70	400,49	15,22	8,79	52,67

**Tablica 5** Utjecaj temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 8 mm.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 8 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
10	<b>70</b>	40	1,39	124	46	75	347,74	12,00	8,68	62,69
10	<b>85</b>	40	1,44	130	55	82	386,92	13,09	7,67	59,30

**Tablica 6** Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 5 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
<b>12</b>	70	40	2,21	122	39	71	399,94	14,09	8,30	56,19
<b>10</b>	70	40	2,26	121	45	87	380,09	13,18	8,09	59,02

**Tablica 7** Utjecaj frekvencije elektromotora tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 5 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
10	85	25	3,32	132	48	100	375,82	10,34	8,24	67,85
10	85	40	2,18	121	48	84	385,4	13,19	8,01	58,99

**Tablica 8** Utjecaj temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 5 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
10	70	25	3,33	133	46	95	377,83	10,70	8,59	66,73
10	85	25	3,32	132	48	100	375,82	10,34	8,24	67,85

**Tablica 9** Utjecaj vrste pužnice s različitim dubinom navoja (5 i 8 mm) tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja.

DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 8 mm										
Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača			Stupanj djelovanja preše (%)
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	
12	70	40	1,47	113	41	66	355,92	13,40	8,49	58,33
12	70	30	2,10	125	40	86	348,94	11,75	8,71	63,46
DUBINA NAVOJA PUŽNICE: 5 mm										
12	70	40	2,21	122	39	71	399,94	14,09	8,30	56,19
12	70	30	3,00	129	43	87	381,32	12,60	8,14	60,82

**Tablica 10** Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog konopljinovog ulja sorte *Santhica 70* u usporedbi s maksimalnim dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19).

Parametar kvalitete ulja	Rezultat	Max. vrijednost prema Pravilniku
Peroksidni broj, Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)	1,80	7
Slobodne masne kiseline, SMK (%)	0,61	2
Vlaga (%)	0,011	0,4
Netopljive nečistoće, NN (%)	0,63	0,05

**Tablica 11** Utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog konopljinovog ulja sorte *Santhica 70* određen Oven testom pri 63 °C .

Uzorak	Pbr (mmol O <sub>2</sub> /kg)				
	0. DAN	1.DAN	2.DAN	3.DAN	4.DAN
Hladno prešano konopljinovo ulje (kontrolni uzorak)	1,80	2,46	4,50	7,88	10,40
Ekstrakt ružmarina OxyLess CS (0,2 %)		2,47	3,66	4,95	4,83
Ekstrakt ružmarina OxyLess CS (0,2 %) + limunska kiselina (0,01 %)		2,21	3,42	4,44	4,90
Ekstrakt ružmarina OxyLess CS (0,2 %)+ askorbinska kiselina (0,01%)		1,99	2,97	3,98	4,48
Ekstrakt zelenog čaja (0,2 %)		2,96	4,00	6,90	7,39
Ekstrakt zelenog čaja (0,2 %) + limunska kiselina (0,01 %)		2,70	3,59	5,00	7,32
Ekstrakt kadulje (0,2 %)		3,39	5,83	8,46	13,27
Mješavina tokoferola (0,2 %)		3,44	6,86	8,96	12,14
Kafeinska kiselina (0,1 %)		2,67	4,76	7,25	9,50



## **5. RASPRAVA**

U sjemenkama konoplje sorte *Santhica 70* analitičkim je metodama određen udio ulja od 32,16 % te udio vlage u sjemenkama od 7,78 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara (vrsta pužnice, veličina otvora glave preše za izlaz pogače, frekvencija elektromotora i temperatura grijača glave preše) prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje ulja prikazani su u **Tablicama 3-9**.

U **Tablici 3** prikazani su rezultati utjecaja veličine otvora glave preše za izlaz pogače (16 mm, 12 mm, 10 mm), uz konstantne parametre  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $F = 30\text{ Hz}$ , kod prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 8 mm. Rezultati pokazuju da se primjenom nastavka za izlaz pogače  $N=16\text{ mm}$  proizvelo 101 mL sirovog ulja, temperature  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon sedimentacije (12 dana) i vakuum filtracije proizvedeno je 65 mL finalnog ulja, a udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 15,85 %. Stupanj djelovanja preše iznosio je 50,72 %. Korištenjem nastavka manjeg promjera  $N=12\text{ mm}$ , proizvedena je veća količina sirovog ulja koja je iznosila 125 mL, samim time i veća količina finalnog hladno prešanog ulja (86 mL) uz manji udio zaostalog ulja u pogači (11,75 %). Stupanj djelovanja preše iznosio je 63,46 %. Primjenom nastavka još manjeg promjera  $N=10\text{ mm}$  proizvedena je jednaka količina sirovog ulja (125 mL) i veća količina finalnog ulja (94 mL) uz manji udio zaostalog ulja u pogači koji je iznosio 11,29 %. Stupanj djelovanja preše iznosio je 64,89 %. Najveća količina konopljinog ulja dobivena je primjenom nastavka manjeg promjera  $N=10\text{ mm}$  zbog toga što se tijekom prešanja s nastavcima manjeg promjera postižu veći tlakovi što rezultira i većim iskorištenjem ulja.

**Tablica 4** prikazuje utjecaj frekvencije elektromotora (25 Hz, 30 Hz i 40 Hz) tijekom prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 8 mm. Rezultati pokazuju da se primjenom frekvencije elektromotora 30 Hz uz parametre nastavka za izlaz pogače ( $N = 16\text{ mm}$ ) i temperature grijača glave preše ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dobilo 101 mL sirovog ulja temperature  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 65 mL, a udio zaostalog ulja u pogači je bio 15,85 % uz stupanj djelovanja preše 50,72 %. Smanjenjem frekvencije elektromotora na 25 Hz, smanjena je brzina okretaja pužnice tijekom prešanja. Dobio se veći volumen sirovog ulja (104 mL), ali i veći volumen finalnog ulja (70 mL). Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 15,22 % uz veći stupanj djelovanja preše 52,67 %. Porastom frekvencije elektromotora na 40 Hz, povećana je i brzina okretaja pužnice tijekom prešanja, dobio se nešto manji volumen sirovog ulja (90 mL), ali i znatno manji volumen finalnog ulja (45 mL) uz veći udio zaostalog ulja u pogači (19,43 %) te manji stupanj djelovanja preše 39,58 %. Analiza rezultata pokazuje da frekvencija elektromotora utječe na

iskorištenje hladno prešanog ulja. Porastom frekvencije elektromotora povećana je brzina prešanja sjemenki konoplje, čime se smanjio volumen proizvedenog ulja uz veći zaostatak ulja u pogači.

Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše kod izlaza pogače tijekom prešanja sjemenki konoplje na iskorištenje ulja s pužnicom dubine naboja 8 mm prikazan je u **Tablici 5**. Primjenom više temperature (85 °C) s parametrima  $N = 10$  mm i  $F = 40$  Hz, proizvelo se 130 mL sirovog ulja. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 82 mL uz udio zaostalog ulja u pogači 13,09 %, a stupanj djelovanja preše iznosio je 59,30 %. Vidljivo je da se prešanjem kod niže temperature glave preše (70 °C) proizvela manja količina sirovog i hladno prešanog ulja.

**Tablica 6** prikazuje utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm. Upotrebom nastavka promjera  $N = 12$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 40$  Hz i temperature grijača glave preše  $T = 70$  °C dobilo se 122 mL sirovog ulja temperature 39 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije finalni volumen ulja iznosio je 71 mL. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 14,09 % uz stupanj djelovanja preše 56,19 %. Upotrebom nastavka promjera  $N = 10$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 40$  Hz i temperature zagrijavanja glave preše  $T = 70$  °C dobiveno je 121 mL sirovog ulja temperature 45 °C. Volumen finalnog ulja nakon sedimentacije i vakuum filtracije iznosio je 87 mL. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 13,18 % uz veći stupanj djelovanja preše 59,02 %.

**Tablica 7** prikazuje utjecaj frekvencije elektromotora tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm. Upotrebom nastavka promjera otvora  $N = 10$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 25$  Hz i temperature grijača glave preše  $T = 85$  °C dobiveno je 132 mL sirovog ulja. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 100 mL, a udio zaostalog ulja u pogači 10,34 %. Stupanj djelovanja preše iznosio je 67,85 %. Primjenom istih parametara za promjer otvora izlaza pogače ( $N = 10$  mm) i temperature grijača glave preše ( $T = 85$  °C) uz veću frekvenciju elektromotora ( $F = 40$  Hz) proizvedeno je 121 mL sirovog ulja. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 84 mL. Udio zaostalog ulja u pogači je iznosio 13,19 % uz stupanj djelovanja preše 58,99 %. I kod ovog ispitivanja zapaženo je da se primjenom manje frekvencije elektromotora (manja brzina pužnice) proizvela veća količina ulja.

Utjecaj temperature grijača glave preše tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja s pužnicom dubine navoja 5 mm prikazan je u **Tablici 8**. Primjenom nastavka

promjera otvora  $N = 10$  mm, frekvencije elektromotora  $F = 25$  Hz i temperature grijača glave preše  $T = 85$  °C proizvedeno je 132 mL sirovog ulja. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije volumen finalnog ulja iznosio je 100 mL. Udio zaostalog ulja u pogači iznosio je 10,34 %, a stupanj djelovanja preše 67,85 %. Vidljivo je da se prešanjem pri nižoj temperaturi (70 °C) proizvela gotovo jednaka količina sirovog ulja, ali nešto manja količina finalnog ulja (95 mL) uz veći zaostatak ulja u pogači.

U **Tablici 9** prikazan je utjecaj vrste pužnice dubine navoja 5 i 8 mm tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja. Prema rezultatima iz tablice vidljivo je da se upotrebom pužnice dubine navoja 5 mm dobije više sirovog ulja i finalnog ulja. Podjednaka je temperatura sirovog ulja, ali je vrijeme prešanja duže (2,21 min) upotrebom pužnice s dubinom navoja 5 mm u odnosu na pužnicu (8 mm) gdje je vrijeme prešanja kraće (1,47 min).

**Tablica 10** prikazuje osnovne parametre kvalitete hladno prešanog konopljinovog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga i udio netopljivih nečistoća) u usporedbi s dopuštenim vrijednostima prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 11/19). Iz rezultata se može iščitati da su vrijednosti peroksidnog broja, slobodnih masnih kiselina i udjela vlage u skladu s Pravilnikom, dok je udio netopljivih nečistoća iznosio 0,63 % što nije u skladu s Pravilnikom jer maksimalna dopuštena vrijednost iznosi 0,05 %. Netopljive nečistoće mogu se ukloniti dodatnom sedimentacijom pa filtracijom ili centrifugalnim separatorom.

**Tablica 11** prikazuje utjecaj dodatka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje koja je određena Oven testom na 63 °C. Rezultati pokazuju da je tijekom 4 dana provođenja Oven testa pri 63 °C došlo do porasta vrijednosti Pbr. Nakon 4 dana provedbe testa kontrolni uzorak (ulje bez dodatka antioksidansa) pokazuje vrijednost Pbr 10,40 mmol  $O_2$ /kg što je dosta veća vrijednost od maksimalne dopuštene vrijednosti propisane Pravilnikom o jestivim mastima i uljima (NN 11/19) koja iznosi 7 mmol  $O_2$ /kg. Dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess CS) u udjelu 0,2 % postignuta je efikasna zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja jer je Pbr nakon 4 dana iznosio 4,83 mmol  $O_2$ /kg. Najbolji stabilizacijski učinak ekstrakt ružmarina (OxyLess CS) imao je uz dodatak sinergista askorbinske i limunske kiseline u udjelu 0,01 %. Iz rezultata može se zaključiti da ekstrakt ružmarina uz dodatak askorbinske kiseline kao sinergista ima najbolji stabilizacijski učinak od svih ispitivanih antioksidanasa jer Pbr ima najnižu vrijednost. Dodatkom ekstrakta zelenog čaja, pojedinačno u udjelu 0,2 % i u kombinaciji s limunskom kiselinom (0,01 %) kao sinergistom može se zapaziti da su pridonijeli oksidacijskoj stabilnosti ulja jer su vrijednosti Pbr niže nego vrijednost kontrolnog uzorka. Primjenom ekstrakta kadulje i mješavine tokoferola u udjelima 0,2 %

nije postignuta stabilizacija ulja s obzirom na visoke vrijednosti Pbr 13,27 mmol O<sub>2</sub>/kg kod kadulje, odnosno 12,14 mmol O<sub>2</sub>/kg za mješavinu tokoferola. Primjena kafeinske kiseline (0,1 %) nakon provedbe testa pokazuje mali učinak stabilizacije ulja konoplje, vrijednost Pbr je malo niža u odnosu na kontrolni uzorak ulja.

## **6. ZAKLJUČCI**

Temeljem ispitivanja utjecaja procesnih parametara tijekom prešanja sjemenki konoplje sorte *Santhica 70* na iskorištenje ulja i utjecaja dodataka antioksidanasa i sinergista na oksidacijsku stabilnost ulja, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora glave preše za izlaz pogače utječe na iskorištenje hladno prešanog konopljinovog ulja.
2. Korištenjem nastavka za izlaz pogače manjeg promjera (10 mm) proizvedena je veća količina sirovog i finalnog hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači nego primjenom nastavaka promjera (12 mm) i (16 mm).
3. Frekvencija elektromotora utječe na iskorištenje ulja sjemenki konoplje i na udio zaostalog ulja u pogači nakon prešanja.
4. Prešanjem sjemenki konoplje kod niže frekvencije elektromotora (25 Hz) proizvedeno je više finalnog ulja u odnosu na prešanje pri frekvencijama (30 Hz i 40 Hz) uz manji udio zaostalog ulja u pogači.
5. Temperatura grijača glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom procesa prešanja konoplje. Primjenom temperature 85 °C proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja nego kod temperature 70 °C.
6. Dubina navoja pužnice utječe na iskorištenje konopljinovog ulja tijekom postupka hladnog prešanja.
7. Upotrebom pužnice manje dubine navoja (5 mm) dobije se veća količina sirovog ulja i hladno prešanog finalnog ulja u odnosu na ulje dobiveno pužnicom dubine navoja 8 mm, dok je vrijeme prešanja sjemenke konoplje znatno duže primjenom pužnice dubine navoja 5 mm.
8. Osnovni parametri kvalitete konopljinog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, vlaga) u skladu su s Pravilnikom o jestivim mastima i uljima (NN 11/19). Udio netopljivih nečistoća je nešto viši u odnosu na maksimalnu dopuštenu vrijednost, no može se smatrati da je ulje dobre kvalitete.
9. Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) ima najbolji stabilizacijski učinak na održivost ulja, posebice u kombinaciji s askorbinskom kiselinom kao sinergistom.
10. Ekstrakt zelenog čaja i kafeinska kiselina pokazali su manji stabilizacijski učinak na hladno prešano ulje konoplje.
11. Primjenom ekstrakta kadulje i mješavine tokoferola nije se postigla zaštita konopljinovog ulja od oksidacijskog kvarenja.

## **7. LITERATURA**



- Bockisch M: Fats and Oils Handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998.
- Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Bemust, Sarajevo, 2008.
- Dimić E: Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005
- Dimić E, Romanić R, Vujašinović V: Essential fatty acids, nutritive value and oxidative stability of cold pressed hemp seed (*Cannabis sativa* L.) oil from different varieties. *Acta Alimentaria* 38(2):229-236, 2009.
- Dimić E, Turkulov J: Rancimat test- za određivanje održivosti ulja. U *Kontrola kvalitete ulja*, str. 138-139. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive, *Tematski zbornik*, Novi Sad, 2002.
- Gruszka J, Kruk J: RP-LC for Determination of Plastochromanol, Tocotrienols and Tocopherols in Plant Oils. *Chromatografia*66, 909-913, 2007
- Karlović, Đ, J. Turkulov, J. Berenji, I. Verešbaranji, *Esencijalne masne kiseline i ulje zrna konoplje*, Zbornik radova Naučnog instituta za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, 26: 137-148 (1996).
- 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.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima, *Narodne novine* 11/19, 2019.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o uvjetima za uzgoj konoplje, načinu prijave uzgoja maka te uvjetima za posjedovanje opojnih droga u veterinarstvu, *Narodne novine* 18/12, 2012.
- Matthäus B, Brühl L: Virgin hemp seed oil: An interesting niche product. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*110, 655–661, 2008.
- Moslavac T, Volmut K, Benčić Đ: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom antioksidansa, 136-145, *Glasnik zaštite bilja* 6, 2009.
- Moslavac T, Pozderović A, Pichler A, Pašić M, Lenart L: Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja. *Glasnik zaštite bilja* 5:34-42, 2010.
- Moslavac T: Tehnologija ulja i masti, nastavni materijali. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, *Prehrambeno – tehnološki fakultet Osijek*, 2015.
- Noelia T, Lobo-Prieto A, Aparicio R, L Garcí'a-Gonza'lez D: Storage and Preservation of Fats and Oils, *Instituto de la Grasa (CSIC)*, Spain, 2018.
- Oomah BD, Busson M, Godfrey DV, Drover JCG: Characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) seedoil. *Food Chemistry* 76:33–43, 2002.
- Oštrić – Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.

- Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, Zagreb, 2001.
- Symoniuk E, Ratusz K, Krzysztof K: Evaluation of the oxidative stability of cold-pressed rapeseed oil by Rancimat and Pressure Differential Scanning Calorimetry measurement, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 121(2):1800017, 2018.
- Simopoulos AP: 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> (14.9.2022.)
- Small E: *Evolution and Classification of Cannabis sativa (Marijuana, Hemp) in Relation to Human Utilization*, *The Botanical Review* Vol. 81, 189–294, 2015.
- Talbot G: *The Stability and Shelf Life of Fats and Oils, The Stability and Shelf Life of Food*, 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.
- Tortosa-Caparrós E, Navas-Carrillo D, Francisco M, Orenes-Piñero E: Anti-inflammatory Effects of Omega 3 and Omega 6 Polyunsaturated Fatty Acids in Cardiovascular Disease and Metabolic Syndrome, *Vol. 57, 16:3421-3429*, 2017.
- Uluata S, Ozdemir N, *Antioxidant Activities and Oxidative Stabilities of Some Unconventional Oilseeds*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Volume 89, Issue 4, p. 551-559, (2012).
- Vidyasagar K, Arya SS, Premavalli KS, Parihar DB, Nath H: Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 73, 4:499–506, 1996.
- 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](http://www.nexusmagazine.com/index.php?page=shop.product_details&flypage=shop.flypage&product_id=1768&category_id=193&option=com_virtuemart&Itemid=44) (14.9.2022.)
- Wirtshafter DJ, *Why hemp seed?* Bioresource Hemp, Proceedings of Symposium, Frankfurt am Main, Germany, 1995.
- Web 1: Generalić Eni "Omega3 masne kiseline." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar. KTF-Split, 2018. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=omega3+masne+kiseline> (14.9.2022.)