

Proizvodnja konopljinog ulja

Piskać, Mateja

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:834867>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

REPOZITORIJ

PTF OS

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

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Mateja Piskać

Proizvodnja konopljinog ulja

završni rad

Osijek, 2016.

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

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla II

Završni rad

Proizvodnja konopljinog ulja

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

Student: **Mateja Piskać**

MB: 3496/11

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

Predano:

Pregledano:

Ocjena:

Potpis mentora:

PROIZVODNJA KONOPLJINOG ULJA

SAŽETAK

Hladno prešano konopljinu ulje proizvodi se prešanjem visokokvalitetnih sjemenki industrijske konoplje kroz nekoliko osnovnih koraka pripreme sirovine (čišćenje, sušenje, ljuštenje i mljevenje). Nakon pripreme slijedi cijedenje sirovog ulja iz sjemenki, tj. prešanje te čišćenje prešanog sirovog ulja za očuvanje senzorskih svojstava ulja. Za stabilizaciju ulja i spriječavanje autooksidacije, koriste se prirodni (ekstrakti začinskih biljaka) i sintetski antioksidansi te synergisti. Kako bi ulje bilo što kvalitetnije, prate se osnovni parametri kvalitete koji su pokazatelji da li je došlo do kvarenja ulja još u sjemenkama, tijekom loših uvjeta skladištenja ili se prerađivala sjemenka loše kvalitete.

Ključne riječi: sjemenka konoplje, hladno prešanje, antioksidansi, synergisti

HEMP OIL PRODUCTION

ABSTRACT

Cold-processed hemp oil is produced by pressing high quality industrial hemp seeds through some key steps in preparing (cleaning, drying, peeling and grinding). After preparation, crude oil is squeezed by pressing the seeds, and cleaned in order to maintain its good sensory properties. Natural (extracts of herbs) and synthetic antioxidants, as well as synergists are used for stabilization and prevention of autooxidation. To get high oil quality, we used monitored parameters of quality which are indicators of oil deterioration during storage or processing of seeds of poor quality.

Keywords: hemp seed, cold pressing, antioxidants, synergists

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GLAVNI DIO	1
2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA	4
2.1.1. Industrijska konoplja.....	4
2.2. UVJETI KVALITETE SIROVINE	6
2.3. KONTROLA KVALITETE SIROVINE	7
2.4. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE KONOPLJINOG ULJA	9
2.4.1. Hladno prešano i nerafinirano ulje.....	9
2.4.2. Priprema sirovine za preradu	10
2.4.3. Proizvodnja sirovog ulja	13
2.4.4. Čišćenje sirovog ulja	14
2.5. OSNOVNI PARAMETRI KVALITETE KONOPLJINOG ULJA.....	15
2.5.1. Peroksidni broj	15
2.5.2. Slobodne masne kiseline	15
2.5.3. Udio vlage.....	16
2.5.4. Udio netopljivih nečistoća.....	17
2.5.5. Jodni broj.....	18
2.5.6. Saponifikacijski broj.....	18
2.6. STABILIZACIJA ULJA	19
2.6.1. Antioksidansi.....	19
2.6.2. Sinergisti.....	20
3. ZAKLJUČAK.....	4
4. LITERATURA.....	4

1. UVOD

Sve biljke, tj njihove sjemenke i plodovi, sadrže određenu količinu ulja. Biljke koje su pogodne za industrijsku proizvodnju te imaju odgovarajući sadržaj ulja koji omogućava njegovo ekonomski racionalno izdvajanje nazivamo uljaricama, budući da ih koristimo prvenstveno za proizvodnju ulja. Pojedine uljarice imaju veliki ekonomski značaj a jedna od takvih je i industrijska konoplja (*Cannabissativa L.*). Industrijska konoplja je neko vrijeme bila zapostavljena zbog sličnosti vrsti konoplje *Cannabisindica L.*, sorti koja sadrži veću količinu psiho-aktivnog sastojka delta-9-tetrahidrokanabinol-a (THC). Kako je dopušteno uzgajati sorte koje imaju manje od 0,2 % THC-a, dopušteno je uzgajati industrijsku konoplju iz čijeg se sjemenja hladnim prešanjem dobiva visokokvalitetno ulje s idealnim omjerom visokovrijednih masnih kiselina. Osim visokog udjela linolenske masne kiseline te povoljnog omjeralinolne i linolenske masne kiseline, konopljino ulje odličan je izvor bioaktivnih komponenata tokoferola (vitamin E), tokotrienola i plastokromanola-8. Ukoliko je ulje dobiveno hladnim prešanjem, nosi svijetlozelenu do tamnozelenu boju, ovisno o količini klorofila a i b (što je količina klorofila veća, to je boja tamnija).

Konopljino ulje je iznimno cijenjeno te se posebna pažnja pridaje kvaliteti sirovine kod proizvodnje hladno prešanog ulja, što se postiže dobrim uvjetima uzgoja, skladištenja te postupka izdvajanja ulja. Danas se ulje izdvaja prešanjem ili ekstrakcijom s otapalima gdje se u tom slučaju poslije ekstrakcije provodi proces rafinacijesirovog ulja te se na taj način dobija rafinirano ulje.



Slika 1 Ulje konoplje

2. GLAVNI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNIH ULJA

2.1.1. Industrijska konoplja

Industrijska konoplja je jednogodišnja biljka čija proizvodnja i upotreba u Hrvatskoj započinju krajem 19. i početkom 20. stoljeća, najvećim dijelom u istočnoj Slavoniji. Uzgoj je bio zabranjen u europskim zemljama do 1996. godine kada je dozvoljen uzgoj kultivara konoplje s udjelom delta-9-tetrahidrokanabinola (THC) nižim od 0,3%. Danas je na području EU dozvoljen uzgoj kultivara s udjelom THC-a nižim od 0,2%. Dok se u zemljama EU uzgoj industrijske konoplje potpomaže različitim poticajima, u Hrvatskoj blagodati ove biljke nisu još dovoljno prepoznate upravo zbog zakonske regulative koja propisuje kontrolu uzgoja isključivo za proizvodnju hrane i hrane za životinje (sjemenke, ulje, pogača). Ipak, kako industrijska konoplja ima veliku primjenu u svim industrijskim granama, uzgoj sve više raste. Drvenasti dio stabljike može se iskoristiti za proizvodnju papira koji se može koristiti u proizvodnji cigareta, vrijednosnog papira, masnog papira, filter papira itd.. Koristi se i u automobilskoj industriji, građevinskoj i tekstilnoj industriji.

Sjemenka industrijske konoplje varira veličinom kao i oblikom, od okruglog do izduženog, a u punoj zrelosti ima tvrdi ovojnici. Sadrži 20-25% bjelančevina, 20-30% ugljikohidrata, 10-15 % netopljivih vlakana te 28-35 % ulja, ovisno o sorti, klimatskim uvjetima, geografskom području i godini uzgoja. Sadrži antioksidanse, karotene, fitosterole, fosfolipide i proteine koji sadrže svih 20 poznatih aminokiselina uključujući i 9 esencijalnih. Bogata je mineralima (P, K, Mg, S, Ca, Fe, Zn) te sadrži vitamine A, B1, B2, B3, B6, D i E te glavni sastojak uljne faze sjemenke, linolnu i linoleinsku kiselinu.

Uporaba konoplje za proizvodnju ulja započela je prije tri tisućljeća. Ulje spada u suha ulja te se nekad koristilo u proizvodnji lakova i sapuna. Bogato je nezasićenim masnim kiselinama gdje je u najvećoj mjeri zastupljena linolna kiselina (oko 55%) zatim α -linolenska (oko 20%), oleinska i γ -linolenska te od zasićenih palmitinska i stearinska. Iz priloženog je lako zaključiti kako ulje ima gotovo idealan omjer linolne i α -linolenske kiseline u omjeru 3:1, za koji se smatra da ima vrlo povoljan učinak na krvožilni sustav kod ljudi. Prisutnost γ -linolenske kiseline čini ga idealnim sastojkom za kozmetiku zbog svojstva da se lako upija u kožu. Konopljino ulje sadrži značajne esencijalne masne kiseline potrebne za ljudsko zdravlje (čiste arterije, jačaju imunitet) i odgovorne za sjaj kože, kose i očiju. Osim povoljnog sastava masnih kiselina, ulje je odličan izvor bioaktivnih komponenata poput tokoferola, tokotrienola i plastokromanola-8. Tokoferoli su prirodni antioksidansi koji sprječavaju oksidaciju nezasićenih masnih kiselina te smanjuju rizik od kardiovaskularnih bolesti i

tumora. Ulje konoplje sadrži oko 800mg/kg ukupnih tokoferola. Zanimljivo je napomenuti kako pri niskim koncentracijama pokazuju visoku efikasnost, dok djelotvornost gube postupno pri porastu koncentracije u uljima. Od ukupnih tokoferola dominantan je γ -tokoferol, učinkovit u zaštiti od koronarnih bolesti srca a uz to ima i sposobnost djelovanja kao sredstvo protiv karcinoma, posebno na rak debelog crijeva. Nutritivnoj vrijednosti ulja doprinose i metilsalicilati te β -sitosterol koji smanjuje udio kolesterola u krvi, djeluje antivirusno i antiupalno. Ulje konoplje ima dobre senzorske karakteristike (svijetlozelene do tamnozelene boje te orašastog do travastog okusa) i dobru oksidacijsku stabilnost zahvaljujući povoljnom sastavu bioaktivnih komponenata u odnosu na sastav masnih kiselina. Boja ulja ovisi o udjelu klorofila koji zajedno sa karotenoidima posjeduju antioksidacijska svojstva te doprinose nutritivnoj vrijednosti ulja. Osim u prehrani, konopljinu ulje se koristi i u kozmetici jer djeluje antimikrobno, antiupalno, sprječava starenje kože, uravnotežuje pH i vlažnost kože te djeluje antioksidacijski.

2.2. UVJETI KVALITETE SIROVINE

Kako bi hladno prešana i nerafinirana ulja bila kvalitetna, posebnu pažnju treba posvetiti odabiru visokokvalitetne sirovine i pridržavanju propisanih pravila za način prerade. To je posebno bitno kod proizvodnje hladno prešanih ulja budući da se konzumiraju u sirovom stanju te kod konačnog proizvoda nije moguća naknadna korekcija. Stoga je vrlo važno zadržati visoku kvalitetu sirovine tijekom skladištenja, pripreme, prerade pa i tijekom same proizvodnje. Da bi se to postiglo, mora se pripaziti na:

- Odabir sirovine
- Uvjete proizvodnje sirovine
- Uvjete žetve, transporta, čišćenja, sušenja
- Primjenu kontroliranih uvjeta skladištenja sirovine
- Stalnu kontrolu kvalitete sirovine do i tijekom prerade

Kako bi ulje bilo najbolje kvalitete, važno je ubirati plodove u vrijeme optimalne tehnološke zrelosti, bez obzira na manji prinos. Kod ulja koja se dobivaju iz mesnatog dijela ploda gnječenje se mora svesti na minimum kako se ne bi aktivirali hidrolitički procesi koji vode do povećanja kiselosti ulja. Važno je izbjegavati umjetna gnojiva, pesticide i herbicide budući da se ti spojevi nakupljaju u sjemenu te prilikom prerade prelaze u ulje. Pesticidi se naknadno mogu ukloniti bijeljenjem (djelomično uklanjanje adsorpcijom na aktivna središta upotrebljene zemlje) ili dezodorizacijom (tretiranje ulja vodenom parom pri visokim temperaturama i vakuumu).

Problem za kvalitetu proizvoda predstavlja i kontaminacija kancerogenim mutagenimpolicikličkim aromatskim ugljikovodicima (PAH) nastalih u emisiji ispušnih plinova ili samozagrijavanjem i sušenjem sjemena. Od mikroorganizama nepoželjni su fitopatogeni uzročnici bolesti i toksične plijesni i njihovi proizvodi metabolizma (mikotoksini). Udio kontaminacije ovisi o agroekološkim i klimatskim uvjetima (kontaminacija viša u kišnom razdoblju i u fazi sazrijevanja) te o otpornosti samih biljaka.

2.3. KONTROLA KVALITETE SIROVINE

Za ocjenu kvalitete sirovine koristi se više metoda: organoleptičke, fizikalne, kemijske, biokemijske, mikrobiološke te instrumentalne, čime se ocjenjuju senzorska svojstva, zdravstveno-higijenska ispravnost, tehnološka i kemijska kvaliteta.

Kod senzorskih svojstava sjemenki uljarica ispituju se boja, miris i okus. Boja se odrađuje vizualnim promatranjem (nesvojstvena boja može upućivati na nezrelo sjeme, nečistoće organskog porijekla, samozagrijavanje i sl. procese). Miris se ispituje trljanjem sjemenki među dlanovima i mirisanjem. Na taj se način utvrđuje je li došlo do promjene mirisa koja može biti uzrokovana zaraženosti štetocinama ili prisustvom primjesa i mikroorganizama. Okus se testira žvakanjem očišćenog i oljuštenog sjemena. Rezultat se bilježi nakon 30 sekundi. Nesvojstveni miris i okus uzrokuju rani procesi oksidacijskog, mikrobiološkog ili hidrolitičkog kvarenja koji uzrokuju razgradnju proteina, lipida i drugih komponenti.

Kod procjene tehnološke kvalitete sirovine ispituje se sadržaj vlage, ulja, nečistoće i ljuske. Sadržaj vlage predstavlja količinu slobodne i vezane vode te se iskazuje u postocima. Pri većem udjelu vlage manji je udio suhe tvari te se samim time smanjuje i ekonomska vrijednost uljarica, a može doći i do ubrzanog mikrobiološkog kvarenja, promjene okusa i mirisa, razgradnje organskih tvari, disanja te samozagrijavanja sjemenki. Zbog toga je prije skladištenja nužno osušiti sjemenke ispod kritične vlage te odrediti sadržaj vlage referentnim i rutinskim metodama. Ukupno ekstrahirane tvari pomoću organskog otapala iz sirovine predstavljaju količinu ulja. Udio ulja u sirovini najbolji je pokazatelj kvalitete sirovine, a izražava se u postocima. Sve strane tvari organskog i anorganskog porijekla predstavljaju sadržaj nečistoća u sjemenoj masi, a pojavljuju se kao prašina, nemasne i masne nečistoće. Izdvajaju se ručnim prebiranjem, prosijavanjem, rešetanjem i aspiracijom. Sadržaj ljuske predstavlja vanjski sloj celuloznog sastava koji štiti sjemenke. Određivanje ljuske važno je kod proizvodnje hladno prešanih ulja jer o njenoj količini ovise efikasnost prešanja, senzorska svojstva, udio proteina u pogači te sama kvaliteta ulja.

Pokazatelji kemijske kvalitete sirovine su kiselost i oksidacijsko stanje ulja. Kiselost ulja uzrokuje hidrolitička razgradnja triglicerida u prisustvu vode i enzima lipaze pri čemu se oslobađaju masne kiseline. Ovaj proces može znatno ubrzati viša temperatura i viši sadržaj vlage. Kiselost se izražava kao kiselinski broj, stupanj kiselosti i % slobodnih masnih kiselina. Oksidacija je najčešći proces kvarenja biljnih ulja i masti gdje dolazi do djelovanja kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Proces ubrzavaju povišena temperatura, svjetlost i ioni teških metala (prooksidansi). Nastali produkti oksidacijskog kvarenja ulja su primarni

(hidroperoksidi, peroksidi) iz kojih razgradnjom nastaju sekundarni produkti (aldehidi i ketoni). Određivanjem peroksidnog broja dobiva se stupanj oksidacije ulja, a predstavlja udio primarnih produkata kvarenja ulja.



Slika 2 Sjemenke konoplje

2.4. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJEKONOPLJINOG ULJA

2.4.1. Hladno prešano i nerafinirano ulje

Najznačajniji postupci za proizvodnju ulja su fizikalni (prešanje) i kemijski (ekstrakcija organskim otapalima), a koji postupak će se koristiti ovisi o udjelu ulja u sirovini i vrsti proizvoda koji želimo proizvesti. Fizikalni proces proizvodnje uključuje diskontinuirano prešanje pomoću hidraulične klipne preše i kontinuirano prešanje pomoću pužne preše. Sjeme konoplje sadrži 30-35% ulja te je ekonomski najpovoljniji način proizvodnje metodom prešanja na pužnim prešama čime je moguće izdvojiti 60-80% ulja iz sjemena. Uz navedene procese, koriste se još i enzimski tretmani za poboljšanje prinosa te ekstrakcija superkritičnim fluidima gdje se kao otapalo najčešće primjenjuje CO₂.

Priprema sirovine nužna je za proizvodnju ulja te uključuje uklanjanje nečistoća, po potrebi ljuštenje, mljevenje sjemena što omogućuje bolje izdvajanje ulja čime se povećava iskorištenje ulja tijekom procesa prešanja.

Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni iz odgovarajućih sirovina prešanjem na temperaturi do 50 °C, a postupak bistrenja je moguće provesti pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem. Za razliku od hladno prešanih, nerafinirana ulja su proizvodi dobiveni iz odgovarajućih sirovina prešanjem na temperaturi većoj od 50 °C (60-80°C, 30 minuta) što tehnološki predstavlja fazu kondicioniranja sirovine prije prešanja.

Za proizvodnju hladno prešanih ulja koriste se kontinuirane pužne preše. Glavni elementi su vodoravni puž na glavnoj osovini, koš oko puža, uređaj za punjenje i pražnjenje materijala, uređaj za reguliranje debljine isprešane pogače, zupčani prijenosnik i kućište preše. Prešanje se postiže pomoću pužnice koja gura sjeme u manji prostor pri čemu dolazi do porasta tlaka te na kraju do izdvajanja ulja iz sjemena. Tlak se regulira izmjenom izlaznog otvora za pogaču (što je otvor manji – postiže se veći tlak te bolje iskorištenje ulja). Sirovo ulje se cijedi kroz otvor cilindra i hvata u odgovarajuću posudu, a pogača (nusprodukt prešanja) se usitni i ponovo preša radi boljeg iskorištenja ulja (predprešanje i završno prešanje).

2.4.2. Priprema sirovine za preradu

Čišćenje sjemenki

Čišćenjem se odstranjuju nečistoće koje mogu štetno djelovati na uskladišteno sjeme, onečistiti ulje ili oštetiti uređaje za preradu. Nečistoće mogu biti vlastite (dijelovi biljke) ili strane (mineralnog ili organskog porijekla). Čišćenje se provodi na temelju razlike u veličini sjemenki i nečistoća, na temelju aerodinamičkih svojstava, prema obliku, na principu magnetizma te na temelju razlike specifične težine. Kako bi ti principi bili provedeni, koriste se postupci poput prosijavanja i rešetanja, provjetravanje, sortiranje, propuštanje preko magneta, pranje i četkanje te flotacija.

Čišćenje prosijavanjem se provodi u ravnim i okruglim sitima. Ravna sita mogu biti po veličini postavljena jedna iznad drugog kako bi se na najdonjem situ prosijale finije nečistoće. Okrugla sita rotiraju i onečišćeno sjeme dolazi najprije na fino sito, a zatim prolazi kroz grubo. Uz navedene metode, zahvaljujući nejednakim aerodinamičkim svojstvima nečistoće se od sjemenki mogu odvojiti i propuhivanjem zrakom, pri čemu vjetar odnosi prašinu, a teške nečistoće padaju. Tako se danas u industriji koriste strojevi za čišćenje sjemenki na bazi prosijavanja i provjetravanja. Ukoliko se ljuska ne može odvojiti od jezgre navedenim metodama, provodi se čišćenje u hidrociklonima pri čemu zbog razlike u specifičnoj težini lakša ljuska pliva na površini, a teža jezgra potone u tekućini.

Nakon čišćenja slijedi sortiranje sjemenki na trijerima – cilindričnim rotirajućim strojevima s udubljenjima na unutrašnjoj površini. Ukoliko udubljenja odgovaraju zrnima po veličini i obliku, zrna upadaju u njih, ukoliko im ne odgovaraju ispadaju iz njih i skupljaju se na dnu cilindra.

Sušenje

Veći sadržaj vlage u sjemenkama smanjuje vrijeme trajanja skladištenja stoga je optimalan sadržaj vlage povezan sa dužinom planiranog skladištenja. Vrlo je važno sniziti sadržaj vlage u sjemenkama kako bi se zaustavila biološka i enzimska aktivnost zbog kojih bi došlo do povećanja kiselosti ulja te intenzivnog razmnožavanja mikroorganizama. Voda u sjemenkama može biti slobodna, kapilarna i kristalna. Najjednostavnije se odstranjuje slobodna voda dok se kristalna odstranjuje isključivo uz povišenu temperaturu.

Kod proizvodnje hladno prešanog ulja sušenje se primjenjuje odmah nakon žetve. Toplinskim tretmanom se inaktiviraju enzimi te se usporava proces hidrolize koji u protivnom može uzrokovati povećanje kiselosti ulja u sjemenkama tijekom skladištenja unatoč optimalnom sadržaju vlage i idealnim uvjetima skladištenja. Sušenje se može provesti prirodnim putem (provjetravanjem) ili pri povišenim temperaturama (puno brži proces). Najprije se ukloni slobodna voda nakon čega slijedi difuzni prijelaz vode prema površini sjemenki, odakle se uklanja sušenjem te dolazi do uspostave ravnoteže između okolnog zraka i sjemenki. Treba pripaziti da kod osušenih sjemenki ne dođe do naknadne promjene sadržaja vlage.

Tri su postupka sušenja: sušenje kondukcijom ili kontaktom (materijal je u neposrednom dodiru s toplom metalnom površinom), sušenje konvekcijom (materijal se zagrijava toplim zrakom) i sušenje zračenjem (primjenom infracrvenih zraka). Posebnu pozornost treba obratiti na temperaturu sušenja (povišene temperature mogu biti štetne i imati suprotan učinak) i na kontaminaciju sirovine PAH-ovima (ukoliko se koriste dimni plinovi). Prema principima sušenja dijelimo i sušare koje mogu biti protočne (konvekcija i kondukcija), sušare s rotirajućim valjkom (konvekcija), koritaste sušare (kondukcija) i vakuum sušare (kondukcija).

Skladištenje

Dvije su vrste skladišta koja se koriste za uljarske sirovine: privremena i stalna. Privremena skladišta se koriste za kraće zadržavanje sjemenki, otvorenog su tipa stoga se mora obratiti pozornost na štetočine (nadstrešnice i jame). Stalna skladišta mogu biti podna (koriste se za sve vrste sjemenki u rasutom stanju/vrećama) i sliosi (moderna mehanizirana skladišta sa stalnom kontrolom temperature i vlage).

Silosu imaju ćelije, posjeduju transportne uređaje u strojnom kućištu te sadrže aspiracijske uređaje koji izdvajaju nastalu prašinu (sprječavaju zagađenje i eksplozije). Ćelije su metalne, betonske ili od cigle sa ravnim ili konusnim dnom (s konusnim dnom su praktičnije budući da nema toliko zaostalih sjemenki tijekom pražnjenja). Imaju uređaje za mjerenje temperature koja se svakodnevno mora pratiti budući da svaki porast temperature ukazuje negativnu promjenu kod zrnja. Na osnovi porasta temperature i zbog provjetravanja provodi se eleviranje iz jedne ćelije u drugu preko prečistača ili mimo prečistača. Postoje i ćelije koje su opremljene uređajem za hlađenje zrakom čime se smanjuje temperatura konoplje tijekom perioda skladištenja.

Kao što je i ranije napomenuto, vrlo je važno osušiti zrna na zadanu vlagu te ukloniti oštećene i oljuštene sjemenke kako ne bi došlo do samozagrijavanja (toplina u sjemenkama nastaje kao rezultat respiracije (disanja), a povišenje temperature utječe n razmnožavanje mikroorganizama na račun razgradnje rezervnih tvari u sjemenkama).

Ljuštenje

Zbog različitih veličina i oblika, sjemenke konoplje je potrebno sortirati kako manje sjemenke ne bi ostale neoljuštene te da bi se izbjeglo lomljenje jezgri kod većih. Sjemenke se ljušte radi poboljšanja kvalitete ulja (bolja senzorska svojstva, manje voskova, bolje oksidacijsko stanje), povećanja kapaciteta i iskorištenja preše te poboljšanja kvalitete pogače. Ljuska se odstranjuje mehanički, pomoću ljuštilice (razbijanjem ljuske oslobađa se jezgra, a odvajaju se upotrebom sita, struje zraka). Zbog male veličine, ljuštenje sjemenki konoplje je otežano, stoga se mora adekvatno podesiti brzina obrtaja rotora kao i razmak za prolaz sjemenki kako bi nakon ljuštenja ostalo cca 10% ljuske koja bi olakšala cijeđenje ulja tijekom prešanja. Isto tako, udio jezgre u izdvojenoj ljusci ne smije prelaziti 0,5 % jer bi došlo do gubitaka na ulju. Oljuštene sjemenke odmah se transportira pužnim transporterima i elevatorima na daljnju preradu do pogona za prešanje, a sakupljena ljuska se može koristiti za dobivanje energije sagorijevanjem ili kao sirovina u kemijskoj, papirnoj i građevinskoj industriji.

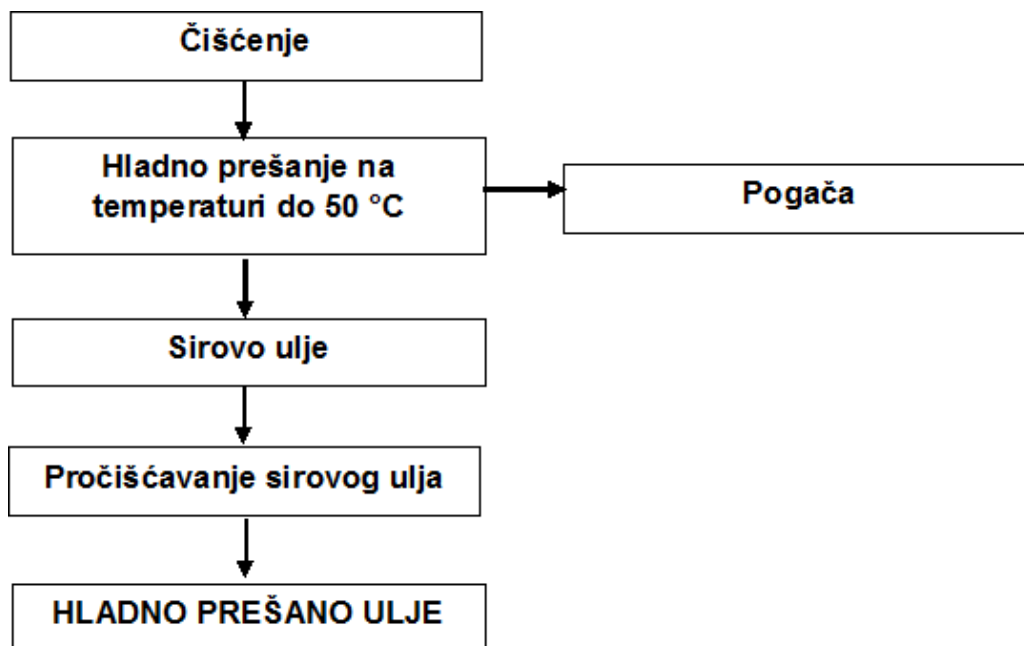
Mljevenje

Sjemenke uljarice se melju kako bi se razorile stanice tkiva (lakše vađenje ulja), kako bi se postigla optimalna veličina čestica i kako bi se osiguralo jednoliko mljevenje. Melju se cijele sjemenke s ljuskom ili bez. Kod proizvodnje hladno prešanog ulja provodi se grubo mljevenje na mlinovima s valjcima ili na pločastim mlinovima.

2.4.3. Proizvodnja sirovog ulja

Metoda Prešanja

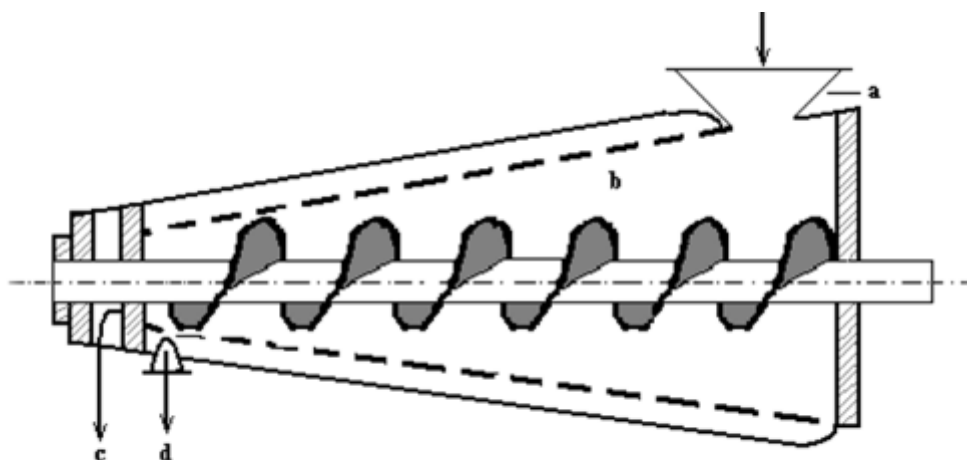
Na slici 3 prikazana je blok shema proizvodnje sirovog ulja tijekom prešanja uljarica primjenom kontinuirane pužne preše.



Slika 3 Blok shema proizvodnje hladno prešanih biljnih ulja

Prešanje je tehnološki postupak kojim se iz sjemenki uljarica i uljarskih kultura, mehaničkim putem, cijedi ulje. Danas se najčešće koriste hidraulične i pužne preše koje imaju pužnicu koja se okreće na osovini. Oko pužnice su složeni metalni štapići između kojih prolazi ulje. Prostor kojim ulje prolazi (između pužnice i štapića kučišta) konusno se smanjuje prema izlazu iz preše čime se povećava tlak, a time i veće odvajanje ulja. Iscijedeno ulje iz preše dolazi na vibro sito koje se sastoji od finog metalnog pletiva i motora sa ekscentrom. Kroz sito prolazi prešano sirovo ulje sa sitnim krutim česticama, a preostali talog sa sita vraća se u kondicionere pa ide ponovo na prešanje. Prešano sirovo ulje iz vibro sita odlazi u rezervoar gdje se pomoću mješalice ulje miješa da se ne bi izdvojio talog. Iz rezervoara se sirovo ulje pumpama šalje na filtriranje (filterskiramovi) u rezervoare. Ulje se filtrira preko dva filtera koja rade naizmjenično, dok se jedan čisti (zaustavi se pumpa koja šalje sirovo ulje u filtere, pomoću komprimiranog zraka osuši se talog, filter se otvara i mehanički skida sa

filtera), drugi radi. Talog se vraća u kondicioner i ponovo dolazi u preše odakle izlazi pogača (nusprodukt prešanja) sa 18-20% ulja. Ona se lomi na manje komade i transportira u pogon ekstrakcije s organskim otapalom s ciljem izdvajanja preostalog ulja iz pogače.



Slika 4 Shema kontinuirane pužne preše

a-ulaz materijala, b- perforirano konusno kućište s pužnom osovinom,
c-izlaz isprešane pogače, d-izlaz sirovog ulja

2.4.4. ČIŠĆENJE SIROVOG ULJA

Čišćenje je vrlo bitan korak u proizvodnji jestivih biljnih ulja budući da primjese mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva proizvedenog ulja. Sadržaj vode u ulju ovisi o vrsti sirovine koja se preša, a kod adekvatne pripreme sadržaj vode u ulju će biti mali. Prema zakonskim propisima (Pravilnik o jestivim uljima i mastima „Narodne novine“, br. 41/12) ne dozvoljava se sadržaj vode i hlapljivih tvari veći od 0,2% kod rafiniranih ulja i 0,4% kod hladno prešanih te nerafiniranih ulja. Sluzne tvari predstavljaju koloidno otopljene proteine, fosfolipide, lipoproteine i sl., nalaze se u većoj količini u sirovom ulju. Količina mehaničkih nečistoća (masna prašina, dijelovi sjemenki) ovisi o konstrukciji preše (sadržaj će biti veći ukoliko su veći otvori na sitima preše, finije mljeven materijal i veći procesni tlak). Najjednostavniji način odvajanja je taloženje ili filtriranje kroz tkaninu od pamuka, lana, sintetike ili fina metalna sita. Filtracija se ponavlja nekoliko puta, a brzina ovisi o veličini pora filtera, viskoznosti ulja i svojstvima taloga. Uređaji koji se primjenjuju su vibracijska sita, filter preše i filtracijske centrifuge. Centrifugalni separatori se danas najviše primjenjuju za pročišćivanje sirovog ulja jer su najučinkovitiji i najbrži.

2.5. OSNOVNI PARAMETRI KVALITETE KONOPLJINOG ULJA

2.5.1. Peroksidni broj

Peroksidnim brojem (Pbr) određuje se stupanj oksidacijskog kvarenja ulja/masti koji je u direktnoj korelaciji s oksidacijskom stabilnošću ulja/masti, koja ovisi o sastavu ulja (sastavu masnih kiselina) te sastavu i udjelu bioaktivnih komponenti. Na stabilnost ulja utječu brojni faktori poput kvalitete sirovine, načina proizvodnje i skladištenja. Za određivanje Pbr se koristi jodometrijska metoda kojom se određuje količina joda oslobođenog od strane peroksida prisutnih u ulju. Rezultat se izražava kao mmol O₂ kg⁻¹ (milimol aktivnog kisika po kg ulja). Prema Pravilniku (br. 41/12) definiran je Pbr za hladno prešana i za nerafinirana ulja – njegova maksimalna vrijednost iznosi 7 mmolO₂ kg⁻¹. Sve vrijednosti niže od maksimalne dopuštene dokazuju da uvjeti proizvodnje ulja nisu narušili kvalitetu ulja te da nije došlo do značajnog oksidacijskog kvarenja.

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(a-b) \times 5}{c}$$

gdje je:

- a – mL 0,01 M Na₂S₂O₃ titraciju glavne probe
- b – mL 0,01 M Na₂S₂O₃ utrošeni za titraciju slijepa probe
- c – masa uzorka (g)

2.5.2. Slobodne masne kiseline

Konopljinu ulje ima vrlo specifičan sastav masnih kiselina budući da sadrži masne kiseline koje se rijetko nalaze u većoj količini u ostalim biljnim uljima. Skupini ω-3 masnih kiselina pripadaju α-linolenska (18:3) i stearidonska (18:4) koje imaju protuupalnu aktivnost i značajnu ulogu u prevenciji kroničnih bolesti. U reguliranju metaboličkih funkcija pomaže γ-linolenska masna kiselina koja je ujedno i prekursorprostaglandina. Iako nije esencijalna, zbog nedostatne učinkovitosti enzima delta-6-desaturaze (ne može se sintetizirati iz linolenskem.k.)potrebno ju je unositi hranom. Udjelom, u konopljinom ulju je dominantna

linolnemasna kiselina (54%), a slijede ju oleinska (17%), α -linolenska(14%), γ -linolenska(2,3%). Omjer ω -6: ω -3 masnih kiselina iznosi 4:1 što je optimalan omjer višestruko nezasićenih masnih kiselina. Ipak, unatoč visokoj nutritivnoj vrijednosti konopljinog ulja, potreban je oprez pri konzumaciji jer su ulja bogata višestruko nezasićenim masnim kiselinama vrlo nestabilna (podložna su oksidacijskom kvarenju u mnogo većoj mjeri u odnosu na druga ulja). Zato je vrlo važno obratiti pozornost na skladištenje, hladno prešano ulje konoplje se čuva u tamnim staklenim bocama manjeg volumena te nikako nije predviđeno za zagrijavanje i kuhanje, koristi se isključivo kao salato.

Udio masnih kiselina određuje se plinskom kromatografijom gdje se masne kiseline najprije prevedu u metilne estere. Identifikacija pojedinih masnih kiselina provedena je usporedbom vremena zadržavanja metilnih estera pojedine masne kiseline s vremenima zadržavanja metilnih estera standardne smjese 37 masnih kiselina (F.A.M.E. C4-C24) poznatog sastava.

Hidrolitičkom razgradnjom molekula triglicerida u biljnim uljima, uz prisustvo lipaza (enzima), dolazi do stvaranja slobodnih masnih kiselina (SMK) u uljima. Njihov udio također je reguliran Pravilnikom, pri čemu je max. dozvoljen udio u hladno prešanim i nerafiniranim uljima 2%. Veći udio od 2% predstavlja povećanu kiselost jestivog biljnog ulja koje se ne smije koristiti u prehrani ljudi.

$$SMK (\% \text{ oleinske kiseline}) = \frac{10 \times b}{a} \times 0,282$$

gdje je:

a – masa uzorka (g)

b – volumen (mL) 0,1 M NaOH

0,282 – molekularna masa oleinske kiseline (kg/mol)

2.5.3. Udio vlage

Udio vlage predstavlja količinu slobodne i vezane vode u sjemenu. Sadržaj vlage u ubranoj sirovini ovisi o stupnju zrelosti sirovine i vremenskim uvjetima tijekom žetve. Veći sadržaj vlage u sirovini znači i manji udio suhe tvari čime je smanjena vrijednost uljarice.

Osim toga, dolazi do ubrzanog mikrobiološkog kvarenja i hidrolitičkih procesa što dovodi do povećane kiselosti ulja, neugodnog mirisa i okusa, razgradnje organskih tvari i intenzivnih biokemijskih procesa (disanje sirovine). Kako bi se spriječilo kvarenje sirovine i dobio kvalitetan konačan proizvod, važno je pravilno skladištiti sirovinu i smanjiti udio vode u sjemenu ispod kritične vrijednosti. Sadržaj vlage izražava se u postocima.

Udio vlage u ulju izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ vode} = [(m_1 - m_2)] / (m_1 - m_0) \times 100$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g)

m_1 – masa posudice sa uzorkom prije sušenja (g)

m_2 – masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g)

Udio vode u hladno prešanim i nerafiniranim jestivim biljnim uljima se definira Pravilnikom (41/12) te je dozvoljen max. 0,4%, a u rafiniranim uljima max. 0,2%.

2.5.4. Udio netopljivih nečistoća

Udio netopljivih nečistoća u jestivom biljnom ulju dobre kvalitete uglavnom je niži od 0,03 %. Prema Pravilniku dozvoljena max. količina netopljivih nečistoća (krute čestice iz same uljarice) u jestivom hladno prešanom kao i u nerafiniranom ulju je 0,1%, a u rafiniranom ulju 0%.

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = [(m_2 - m_1) / m_0] \times 100$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka (g)

m_1 – masa osušenog filter lijevka (g)

m_2 – masa filter lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g)

2.5.5. Jodni broj

Jodni broj predstavlja udio nezasićenih masnih kiselina u ulju/masti. Izražava se količinom joda koji se veže na dvostruke veze u 100 g masti/ulja. Veći jodni broj ukazuje na prisustvo više nezasićenih masnih kiselina. Svaka vrsta jestivog biljnog ulja ima određenu vrijednost (interval vrijednosti) jodnog broja te stoga može poslužiti za identifikaciju određene vrste ulja. Inspeksijske kontrole mogu iz vrijednosti jodnog broja određene vrste ulja posumnjati da je proizvođač ulja napravio mješavinu ulja, a prodaje ulje i piše na deklaraciji boce da je čisto ulje jedne uljarice. Ovakvu kontrolu kvalitete ulja pozdravljaju potrošači.

Jodni broj izračunava se prema formuli:

$$IV = [(a - b) / c] \times 0,01269 \times 100$$

gdje je:

a – mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju slijepa probe

b – mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju uzorka

c – masa ispitivanog uzorka (g)

2.5.6. Saponifikacijski broj

Saponifikacijski broj predstavlja broj mg KOH potrebnog za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1g masti. Izračunava se prema formuli:

$$SV = [(a - b) / Ok] \times 28,1$$

gdje je:

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

b - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za glavnu probu

Ok – odmjerne količina uzorka (g)

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

2.6. STABILIZACIJA ULJA

S obzirom da su lipidi nestabilne komponente u hrani, vrlo lako podliježu procesu oksidacije koji dovodi do kvarenja masti i ulja, a također i hrane koja ih sadrži. Na oksidacijsku stabilnost ulja utječe: sastav masnih kiselina, različite komponente koje mogu pogoršati i smanjiti održivost (npr. SMK) ili koje mogu poboljšati održivost (npr. karotenoidi).

Antioksidansi usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja. Postoji značajan broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa koji inhibiraju autooksidaciju biljnih ulja.

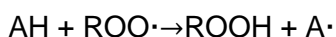
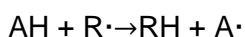
2.6.1. Antioksidansi

Tvari koje prisutne u malim količinama sprječavaju ili usporavaju proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja, nazivaju se antioksidansi. Djelovanje antioksidanasa ovisi o nizu čimbenika: o vremenu kada se dodaju u ulje, o udjelu antioksidanasa prirodno prisutnih u ulju, o uvjetima čuvanja ulja, o svojstvima i dodanoj koncentraciji.

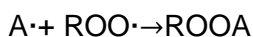
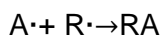
Antioksidansi se dijele na prirodne i sintetske. Najpoznatiji prirodni antioksidansi su: karotenoidi, flavonoidi, fenolne kiseline, tokoferoli i tokotrienoli, a sintetski su: butilhidroksianisol, butilhidroksitoluen, etoksiquin, propil galat, tercijarni butilhidrokinon.

Mehanizam autooksidacijske aktivnosti antioksidanasa temelji se na dvije reakcije:

- 1) Na slobodni radikal masne kiseline ($R\cdot$) ili na slobodni radikal peroksida ($ROO\cdot$) veže se atom (H) koji daje antioksidans.



- 2) Slobodni radikal antioksidansa ($A\cdot$) veže se na slobodni radikal masne kiseline ($R\cdot$) ili na slobodni radikal peroksida ($ROO\cdot$).



Tako nastaju stabilne molekule kojima se prekidaju lančane reakcije autooksidacije te se produžuje oksidacijska stabilnost ulja i masti.

2.6.2. Sinergisti

Kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali kombinirajući se s antioksidansima produljuju njihovo djelovanje, nazivaju se sinergisti ili sekundarni antioksidansi.

Sinergisti djeluju tako da: vežu metale (inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje), daju atom vodika antioksidansu te ga regeneriraju i produžuju vrijeme njegovog trajanja, također sprječavaju djelovanje antioksidanasa na razgradnju peroksida na način da se sinergist veže s radikalom antioksidanasa i zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida.

Najčešće korišteni sinergisti su: askorbinska, limunska i octena kiselina, lecitin, monoizopropil citrat i askorbil palmitat.

3. ZAKLJUČAK

Na osnovi svega navedenog, može se izvući zaključak kako kvaliteta same sirovine kao i procesni uvjeti hladnog prešanja značajno utječu na iskorištenje i kvalitetu proizvedenog hladno prešanog konopljinog ulja. U najboljim mogućim uvjetima proizvodnje iz kvalitetne sirovine dobije se visokokvalitetno konopljino ulje s vrlo malim sadržajem vlage i netopljivih nečistoća, bogato nezasićenim masnim kiselinama, uključujući sve esencijalne te vrlo vrijednim drugim biološki aktivnim sastojcima (tokoferoli, fitosteroli, liposolubilni vitamini i dr.).

4. LITERATURA

1. Aladić K: Optimizacija procesa ekstrakcije konopljinog (*Cannabis sativa* L.) ulja superkritičnim CO₂ iz pogače nakon hladnog prešanja (doktorska disertacija) Osijek, veljača, 2015.
2. Brckan J, Katić M: Utjecaj parametara proizvodnje na kemijski sastav nerafiniranih ulja konoplje, Zagreb, 2013.
3. Karzalko S: Utjecaj parametara i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.), (diplomski rad) Osijek, lipanj 2016.
4. Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. MIH doo, Poreč, 2006.
5. Merrill LI, Pike OA, Ogden LV, Dunn ML: Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils With Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85, 2008.
6. Sikorski ZE: Chemical and functional properties of food components. CRC Press, USA, 2003.
7. Stuparić A: Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog suncokretovog ulja (završni rad) Osijek, listopad 2014.
8. Škof B: Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog bučinog ulja (diplomski rad) Osijek, prosinac 2014.
9. Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilization of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103, 2001.