

Utjecaj frekvencije regulatora okretaja elektromotora i antioksidansa na iskorištenje i održivost konopljinog ulja sorte Finola

Čorluka, Sarah

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:109:681978>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**

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**

Sarah Čorluka

**UTJECAJ FREKVENCije REGULATORA OKRETAJA
ELEKTROMOTORA I ANTIOKSIDANSA NA ISKORIŠTENJE I
ODRŽIVOST KONOPLJINOG ULJA SORTE *FINOLA***

DIPLOMSKI RAD

Osijek, listopad 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za prehrambene tehnologije

Katedra za tehnologiju ulja i masti

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na IX. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2018./2019. održanoj 13. rujna 2019.

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

Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

UTJECAJ FREKVENCIJE REGULATORA OKRETAJA ELEKTROMOTORA I ANTIOKSIDANSA NA ISKORIŠTENJE I ODRŽIVOST KONOPLJINOG ULJA SORTE FINOLA

Sarah Čorluka, 53-D

Sažetak: Zadatak diplomskog rada je ispitati utjecaj frekvencije elektromotora tijekom prešanja sjemenke konoplje sorte Finola na iskorištenje ulja. Na proizvedenom hladno prešanom konopljinom ulju ispitan je utjecaj dodatka prirodnih antioksidansa i sinergista na promjenu oksidacijske stabilnosti ili održivosti ulja. Od prirodnih antioksidansa korišteni su ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje, ekstrakt maslinove komine i katehin. Kao sinergist korištene su askorbinska i limunska kiselina. Efikasnost antioksidansa i sinergista u stabilizaciji ulja određena je Schaal Oven testom oksidacijske stabilnosti kod konstantne temperature 63 °C. Rezultati ispitivanja stabilnosti ulja prikazani su vrijednostima peroksidnog broja tijekom šest dana provedbe testa. Rezultati ispitivanja pokazuju da se veće iskorištenje konopljinog ulja postiže kod manjeg nastavka za izlaz pogače, manje frekvencije elektromotora i veće temperature glave preše. Ekstrakt ružmarina u kombinaciji sa sinergistom askorbinskom kiselinom najbolje štiti ulje konoplje od oksidacijskog kvarenja.

Ključne riječi: pužna preša, procesni parametri, konopljino ulje, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 52 stranice
21 Slika
8 tablica
0 priloga
25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | | |
|----|---|---------------|
| 1. | prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> , | predsjednik |
| 2. | prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> , | član-mentor |
| 3. | doc. dr. sc. <i>Antun Jozinović</i> | član |
| 4. | prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> , | zamjena člana |

Datum obrane: 21. listopada 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program of Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX held on September 13, 2019.

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, prof.

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

THE INFLUENCE OF ELECTRIC MOTOR FREQUENCY AND ANTIOXIDANTS ON THE YIELD AND SHELF LIFE OF HEMP OIL VARIETIES FINOLA

Sarah Čorluka, 53-D

Summary: The aim of this thesis is to examine the influence of the frequency of electric motors during the pressing of hemp seed variety Finola on oil yield. The effect of the addition of natural antioxidants and synergists on altering the oxidative stability or sustainability of the oil was tested on the produced cold pressed hemp oil. Natural antioxidants used were rosemary extract, sage extract, olive pomace extract and catechin. Ascorbic and citric acids were used as synergists. The effectiveness of antioxidants and synergists in oil stabilization was determined by the Schaal Oven oxidation stability test at a constant temperature of 63 ° C. The results of the oil stability test are shown by peroxide values during the six days of the test. Test results show that greater use of hemp oil is achieved with a smaller batch output, lower electric motor frequency and higher press head temperatures. Rosemary extract in combination with ascorbic acid synergist best protects hemp oil from oxidative spoilage

Key words: The extruder, process parameters, hemp oil, oxidative stability, antioxidants
Thesis contains: 52 pages

21 figures

8 tables

0 supplements

25 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: October 21st, 2019.

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

Zahvalila bih se mentoru prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu i tehničarki Danieli Paulik koji su mi puno pomogli i učinili da stvaranje ovoga rada bude zadovoljstvo i učenje.

Hvala mojoj Tonki koja je uvijek vjerovala u mene.

Hvala i tebi I., koji si imao ljubavi, strpljenja, razumijevanja i želje motivirati me kada je trebalo.

Najveća hvala Njemu koji me vodio, čuvao i pomagao.

„You don't have to see the whole staircase. Just take the first step.“ – Martin Luther King Jr.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILNOG ULJA.....	4
2.1.1. Uvjeti za kvalitetu sirovine	4
2.1.2. Kontrola kvalitete.....	5
2.1.3. Industrijska konoplja	5
2.1.4. Ulje konoplje i kemijski sastav	7
2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE	8
2.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA	8
2.3.1. Čišćenje	9
2.3.2. Mljevenje.....	9
2.3.3. Ljuštenje	10
2.3.4. Prešanje.....	10
2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE HLADNO PREŠANIH ULJA.....	11
2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA.....	11
2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja	11
2.5.2. Kemijski procesi kvarenja	12
Autooksidacija	12
Termooksidacija.....	13
Fotooksidacija.....	13
Reverzija	13
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	13
2.6.1. Antioksidansi.....	13
2.6.2. Sinergisti	15
2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA.....	15
2.7.1. Schaal Oven test	15
2.7.2. Rancimat test.....	15
2.7.3. AOM (Active Oxygen Method) ili Swift test.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. ZADATAK.....	18
3.2. MATERIJALI I METODE.....	18

3.2.1.	Materijali	18
3.2.2.	Metoda određivanja ulja u sjemenkama i pogači	20
3.2.3.	Određivanje vode u sjemenkama i pogači	22
3.3.	ODREĐIVANJE PARAMETARA KVALITETE ULJA	24
3.3.1.	Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)	24
3.3.2.	Određivanje peroksidnog broja	24
3.3.3.	Određivanje vlage u ulju.....	25
3.3.4.	Određivanje netopljivih nečistoća	26
3.3.5.	Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Shaal Oven test-om	27
4.	REZULTATI	32
5.	RASPRAVA.....	37
6.	ZAKLJUČCI	41
7.	LITERATURA.....	43

Popis oznaka, kratica i simbola

THC - tetrahidrokanabinol

PUFA - polinezasićene masne kiseline

ROO· - slobodni radikal peroksida

R· - radikal masne kiseline

A· - slobodni radikal antioksidansa

BHA - butil hidroksianisol

BHT - butil hidroksitoluen

TBHQ - tercijarni butilhidrokinon

SMK - slobodne masne kiseline

Pbr- peroksidni broj

KOH - kalijev hidroksid

NaOH - natrijev hidroksid

Na₂S₂O₃ - natrijevtiosulfat

1. UVOD

Industrijska konoplja (*Cannabis sativa L.*) je biljka koja je u ljudskoj uporabi od najranijih vremena. Zapisi o konoplji sežu u 16. stoljeće prije Krista, u Egipat, dok je prvi dokaz u Jeruzalemu oko 4. st. poslije Krista, gdje se smatra da je korištena u medicinske svrhe (Mechoulam, 1986.). Ulje koje se dobije iz sjemenki konoplje je zelene boje i orašastog okusa. Sjemenke sadrže oko 30-35 % ulja, uz to ugljikohidrate, proteine, netopljiva vlakana i vitamine (A, B, D, E) i minerale (fosfor, željezo, kalcij) čime je očigledno da ima potencijal dobrog utjecaja na zdravlje ljudi (Sacilik i sur., 2003.).

Kako se primjenjuje relativno niska temperatura prilikom prešanja sirovine i ulje sačuvaju svoje sastojke i time su kvalitetnija od ostalih koji izgube svoja svojstva zbog primjene većih temperatura. Kvaliteta same sirovine odnosno sjemenki je vrlo važna kod proizvodnje hladno prešanih ulja.

U ovom radu za dobivanje hladno prešanog ulja korištene su sjemenke konoplje sorte *Finola*. Postupak prešanja proveden je uz mijenjanje brzine okretaja elektromotora kako bismo utvrdili razliku u količini dobivenog ulja. Također, ispitan je i utjecaj nastavka za izlaz pogače i temperatura grijača glave preše na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Nakon prešanja provedena je prirodna sedimentacija (taloženje) odnosno odležavanje sirovog ulja tijekom 16 dana, nakon čega je vakuum filtracijom dobiven finalni volumen ulja koje smo dalje koristili za analizu.

Na dobivenom hladno prešanom konopljinom ulju analitičkim metodama određeni su osnovni parametri kvalitete ulja. Oksidacijska stabilnost ulja važan je parametar u proizvodnji ulja jer možemo procijeniti koliki rok trajanja će ono imati odnosno koliko vremena može proći do njegovog kvarenja autooksidacijom.

Osim proizvodnje i analize osnovnih parametara kvalitete hladno prešanog ulja konoplje, zadatak je bio i odrediti oksidacijsku stabilnost ulja dodatkom prirodnih antioksidansa i sinergista tijekom šest dana testa ubrzane oksidacije kod temperature od 63 °C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SIROVINE ZA PROIZVODNJU BILJNOG ULJA

Uljarice su biljke koje se u preradi koriste za proizvodnju biljnog ulja, odnosno sadrže minimalni udio ulja koji će osigurati iskorištenje sirovine, a time i ekonomsku prihvatljivost. Biljka i vrsta biljke treba biti prilagođena i pogodna za rast na željenom području proizvodnje. Udio ulja u svakoj vrsti varira, no primjena tehnologije u proizvodnji i iskorištenju sirovine ima ključnu ulogu (Dimić, 2005.).

Uz karakterističan udio ulja u uljaricama koji je jedan od makronutrijenata (ulje, proteini i ugljikohidrati) sadrže i mikronutrijente koji su važni za ljudsko zdravlje.

Naime biljke koriste ulje kao izvor energije koju skladište u obliku ugljikohidrata. Tijekom sazrijevanja biljka upravo te ugljikohidrate pretvara u trigliceride. Količina i intenzitet (brzina) pretvorbe ovisi o samoj vrsti biljke

Udio ulja u uljaricama može varirati, a ulja možemo podijeliti prema porijeklu sjemena, udjelu masnih kiselina koje sadrže te porijeklu same sirovine, primjerice:

- ulja i masti iz mesnatog dijela ploda (avokado, masline),
- ulja i masti prema porijeklu biljke npr. leguminoze (kikiriki, soja),
- ulja i masti ovisno o većinskom udjelu određene masne kiseline,
 - laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice),
 - palmitinske i stearinske (kakao maslac),
 - palmitinske (palmino ulje, pamukovo ulje),
 - ulja oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, kukuruzne klice, koštice buće, repica),
 - ulja linolenske kiseline (lan, soja, konoplja).(Bockisch, 1998.).

2.1.1. Uvjeti za kvalitetu sirovine

Hladno prešana ulja su karakteristična zbog svog prirodnog i neprerađenog karaktera koji ljudskoj prehrani nudi kvalitetu i izaziva povjerenje. Poznato je da cijena je hladno prešanih ulja znatno viša u odnosu na rafinirana ulja pa je upravo iz tog razloga važno osigurati postupke proizvodnje koje možemo upotrijebiti u te svrhe i proizvesti kvalitetan i funkcionalan proizvod. Kvaliteta počinje tijekom same proizvodnje sirovine, njenim očuvanjem tijekom skladištenja, transporta, prerade i konzumacije.

Uvjeti za osiguranje kvalitete sirovine koje treba zadovoljiti su:

- Odabrati sirovinu (vrsta, hibrid),

- Uvjeti proizvodnje (organska proizvodnja i zaštita),
- Žetva, transport, čišćenje, sušenje,
- Kontrola uvjeta skladištenja do i tijekom konačne obrade sirovine (Dimić, 2005.).

2.1.2. Kontrola kvalitete

Kontrola kvalitete sirovine važan je parametar u samoj proizvodnji ulja jer prilikom kupnje sirovine važno je odrediti svojstva koja će pokazati da li je sirovina prikladna uvjetima proizvodnje i samoj tehnologiji ulja. Ono što je izrazito važno kako zakonski, tako i proizvođaču je da se odredi kemijski sastav sjemena i senzorska svojstva koja su najvažnija kod proizvodnje hladno prešanih ulja (Bockisch, 1998.; Dimić, 2005.).

Najvažniji pokazatelji kvalitete su udio ulja (sastav masnih kiselina), senzorska svojstva, udio vode, no provjerava se i zdravstveno – higijenska ispravnost, mikrobiološka ispravnost i sama tehnološka kvaliteta (Dimić, 2009.).

2.1.3. Industrijska konoplja

Konoplja (*Cannabis sativa L.*) spada u jednogodišnje zeljaste biljke koja se najviše koristila u svrhe tekstila, užadi i sličnih proizvoda zbog čvrstoće i izdržljivosti svojih vlakana. No u posljednje se vrijeme najviše priča o njenim sjemenkama iz kojih se dobiva jestivo ulje.

Zbog niskog sadržaja psihoaktivne tvari (THC) koje sadrži industrijska konoplja, ne može se koristiti kao droga i zbog toga je potpuno legalna (Dimić, 2005.).

Sjeme konoplje sadrži 20-25 % proteina, 20-30 % ugljikohidrata i 25-35 % ulja te zbog nutritivnog sastava pokazuje pozitivan utjecaj na zdravlje, snižava krvni tlak i kolesterol (Oomah i sur. 2002).



Slika 1 *Cannabis sativa* L. (Köhler, 1887.)

Slika 1 prikazuje razliku muške (a) i ženske (b) biljke te opisuje sjemenke i njihove faze rasta i razmnožavanja.



Slika 2 Industrijska konoplja sorta *Finola*

2.1.4. Ulje konoplje i kemijski sastav

Konopljino ulje i njegova kvaliteta ovise o sastavu masnih kiselina, udjelu i sastavu tokoferola i drugih sastojaka. Konopljino ulje ima visoku nutritivnu vrijednost zbog sadržaja nezasićenih masnih kiselina: linolna (50-60 %), oleinska kiselina (10-16 %), α - linolenska kiselina (20-25%), γ - linolenska kiselina (1-6 %). Također sadrži i masne kiseline koje imaju prehrambeni značaj kao što su stearinska kiselina i eikosenska kiselina koja izgrađuje bijelu tvar mozga (Small, 2015.). Vrsta *Finola*, korištena i u ovome radu sadržavala je čak 81,44 % PUFA (ω -3 i ω -6 masne kiseline) (Da Porto i sur., 2015.).

ω -3 (α - linoleinska) i ω -6 masne kiseline (linolna) su višestruko nezasićene masne kiseline, razlikuju se prema mjestu prve dvostruke veze. One su esencijalne, što znači da ih se mora unositi hranom jer ih organizam ne može sam sintetizirati. Razna istraživanja pokazala su da one imaju protuupalna svojstva i tako pozitivno utječu na bolesti krvožilnog sustava i metaboličkog sindroma (Tortosa-Caparrós i sur., 2017.).

Hladno prešano ulje konoplje sadrži najviše bioaktivnih spojeva, poput γ -tokoferola, klorofila, β -karotena, fenolnih spojeva i flavonoida (Fathordoobady i sur., 2019.). Tokoferoli predstavljaju grupu spojeva koji su topljivi u mastima i upravo zbog njihove visoke koncentracije u konopljinom ulju, sprječavaju užeglost samoga ulja, zajedno sa fitosterolima koji pozitivno djeluju na smanjenje kolesterola kod ateroskleroze (Small, 2015.).

Tablica 1 Bioaktivne komponente i antioksidansi u konopljinom ulju (Teh i sur., 2013.)

Komponenta	Sadržaj u konopljinom ulju
α – tokoferol (mg/100 g)	2,78 \pm 0,01
γ - tokoferol (mg/100 g)	56,41 \pm 0,02
β -karoten (mg/100 g)	nije detektirano
Klorofil kao mg feofitina po kg ulja	75,21 \pm 0,04
Ukupne fenolne kiseline u mg kao galna kiselina	188,23 \pm 2,51
Ukupni flavonoidi kao luteolin	19,50 \pm 0,28

Korištenje ulja osim ljekovitih svojstava važno je za prehranu ljudi tako što će se koristiti kao zamjena ostalim uljima ili samo po sebi kao salatno pa čak i ulje za pripremu na temperaturama

do 180 °C. Također, malo je ulja koja imaju nizak jodni broj i zbog toga raste interes za upravo ovim uljem koje s lakoćom može zamijeniti i laneno ulje (Dimić, 2005.).

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA SKLADIŠTENJE

Skladištenje sirovine za preradu i proizvodnju ulja treba biti adekvatno kako bi se osiguralo dobivanje kvalitetnog hladno prešanog i djevičanskog ulja. Iz toga razloga važno je pravilno provesti postupke žetve, čišćenja i sušenja sirovine u uvjetima koji će pridonijeti sigurnosti sirovine i održanju svih željenih svojstava do trenutka prerade.

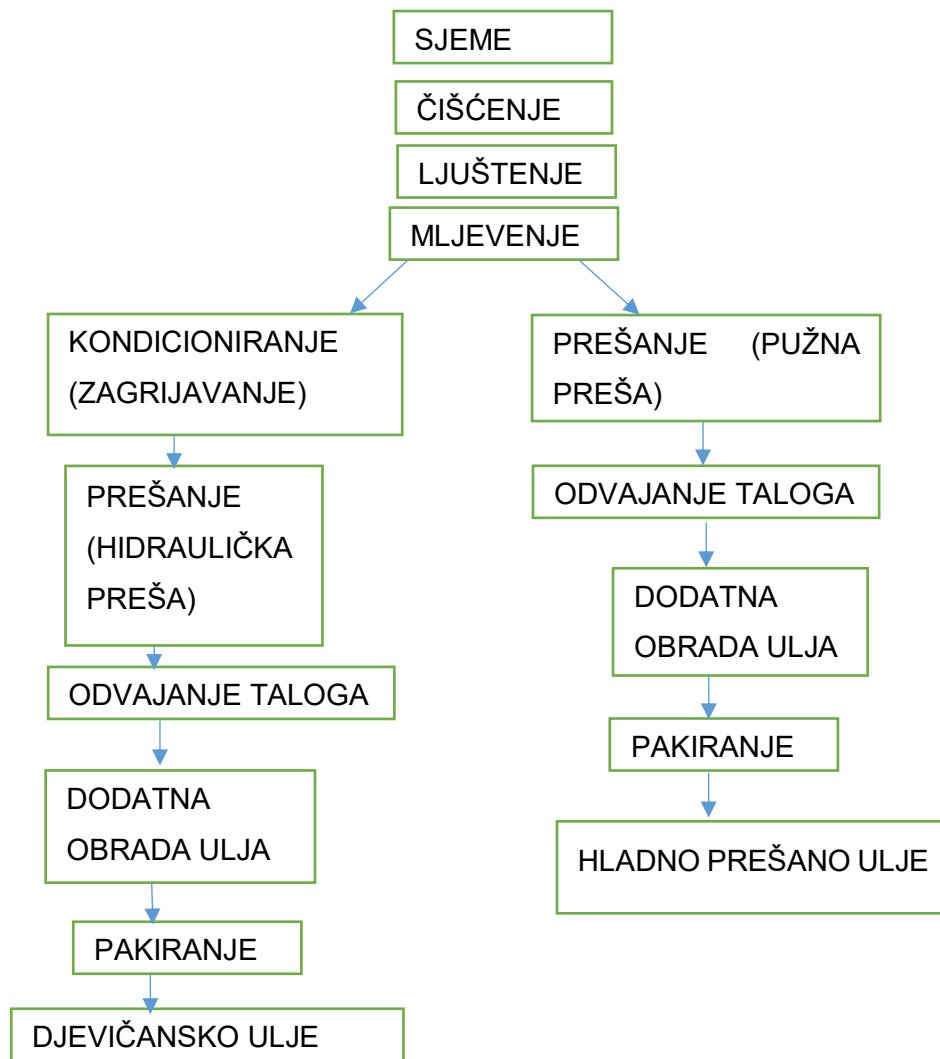
Žetva je postupak u kojem je važno ukloniti dijelove biljke i sjemena, prije sušenja, koji bi mogli biti uzrok kontaminacije, a treba paziti i na vrijeme žetve jer preuranjena žetva može uzrokovati viši udio vode u sjemenu.

Slijedi čišćenje i nakon toga sušenje koje je osnovni princip snižavanja vode u sjemenu, do one količine kojom će se postići najbolje iskorištenje sirovine. Sušiti se može isparavanjem npr. u vakuumu ili hlapljenjem (prirodnim sušenjem) koje traje dulje te se u praksi češće koristi klasično ili vakuum sušenje (Dimić, 2005.).

Skladištenje je posljednja faza u procesu u kojemu se održava kvaliteta sirovine za komercijalnu proizvodnju. Skladišta mogu biti trajna (silosi) i privremena (nadstrešnice). Vrijeme čuvanja je ograničeno i neizbježan je određeni postotak kvarenja i gubitka zrna, zato se provode postupci sušenja i provjetravanja, no temperatura od 4 – 10 °C znatno usporava sve biološke procese u sjemenu i tako produljuje vijek trajanja sjemenki konoplje (Bockisch, 1997.).

2.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE HLADNO PREŠANIH BILJNIH ULJA

Proizvodnja hladno prešanih biljnih ulja podrazumijeva mehaničke postupke, bez upotrebe topline, najčešće prešanje. Prije samog postupka prešanja sirovina se priprema čišćenjem, ljuštenjem i mljevenjem. Konačni proizvod, ulje, dobiva se postupcima pročišćavanja sirovog biljnog ulja vodom, taloženjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, 2019.).



Slika 3 Blok shema proizvodnje hladno prešanih i djevičanskih ulja iz uljarica (Dimić i sur., 2005.)

2.3.1. Čišćenje

Organske i anorganske nečistoće kod uljarica trebaju se ukloniti jer potencijalno mogu oštetiti stroj tijekom prerade npr. komadići metala, dok organske nečistoće utječu na senzorska svojstva finalnog proizvoda (jestivo ulje).

2.3.2. Mljevenje

Ovaj postupak važan je radi lakšeg izdvajanja ulja, razaranjem stanica, mljevenjem do optimalne veličine čestica zbog lakšeg izdvajanja ulja kod prešanja, a ekstrakcijom otapalima vrijeme ekstrakcije je kraće.

Mlinovi koji se najčešće koriste su mlinovi na valjke, zatim mlinovi na ploče (za pogače) te mlinovi čekićari.

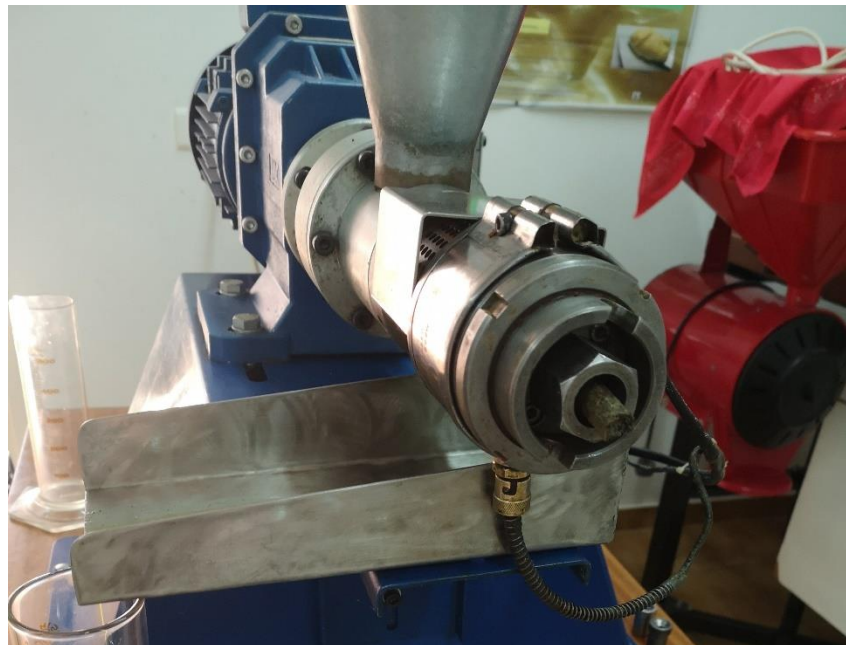
2.3.3. Ljuštenje

Sjemenke konoplje mogu biti različite veličine i zato proces ljuštenja treba prilagoditi na način da se one sortiraju po veličini kako manje sjemenke ne bi ostale neoljuštene, dok kod većih treba paziti da se ne ošteti sama jezgra. Priprema sirovine važna je za proizvodnju jer omogućuje bolje izdvajanje ulja čime se povećava iskorištenje ulja tijekom procesa prešanja. Sjemenke se također ljušte i zbog poboljšanja kvalitete hladno prešanog ulja te boljih senzorskih svojstava, manje voskova te bolje oksidacijske stabilnosti.

2.3.4. Prešanje

Postupak prešanja kod proizvodnje hladno prešanih biljnih ulja provodi se na pužnim prešama (**Slika 4**). preša se sastoji od pužnice, koša oko pužnice, uređaja za punjenje i doziranje materijala, regulatora debljine izlaza pogače, zupčanika i kućišta.

Zbog potiskivanja materijala iz većeg prostora u manji zatvoreni prostor, stvara se veći tlak zbog kojeg dolazi do cijedenja ulja. Taj tlak naziva se radni tlak koji se regulira debljinom izlaza pogače na izlazu konusa glave preše.



Slika 4 Pužna preša

Zajedno sa sirovim uljem iz preše izlaze i netopljive nečistoće (masna prašina i dijelovi sjemena) pa ih je najjednostavnije ukloniti sedimentacijom/taloženjem tijekom vremenskog perioda u kojem sirovo ulje odležava u rezervoarima na sobnoj temperaturi. Nakon odležavanja povodi se filtracija kojom se nečistoće uklanjaju.

Kako ulje ne bi imalo taloga, prije filtracije, potrebno je provesti postupke sedimentacije i dekantacije. Na taj način, sukladno Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 11/2019, udio netopljivih nečistoća ne bi trebao prelaziti 0,05 %.

2.4. PAKIRANJE I SKLADIŠTENJE HLADNO PREŠANIH ULJA

Ambalažni materijali koji se koriste pri pakiranju hladno prešanih ulja su tamno staklo, polimerni i kombinirani materijali i spremnici od inoksa. Pakiranje se sastoji od punjenja ulja u ambalažu, zatvaranja, obilježavanja pakiranja, etiketiranja i paletizacija (Dimić, 2005.).

Ambalaža ovih ulja, koja su izrazito nestabilna i mijenjaju se tijekom čuvanja pod utjecajem temperature, svjetlosti i kisika, mora osigurati prikladan i očekivani vijek trajanja.

Nadalje, zbog jednostavnije primjene ulja ambalaža mora biti jednostavna i omogućiti brzu konzumaciju što se postiže lakim otvaranjem, dobrim fizikalno – kemijskim svojstvima kojima potpuno štiti proizvod i ne ulazi s njome u interakciju te pravilnom deklaracijom koja prikladno opisuje proizvod.

2.5. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Hladno prešana biljna ulja podložna su kvarenju zbog svojih prirodnih i očuvanih svojstava. Lako i brzo se kvare pod utjecajem enzimskih i mikrobioloških procesa kvarenja ili kemijskih procesa kvarenja (Noelia i sur., 2018.).

Kvarenjem odnosno užeglosti se narušavaju organoleptička svojstva ulja, a time i njegova prehrambena vrijednost zbog gubitaka bioaktivnih komponenti (vitamini, minerali, pigmenti, esencijalnih masnih kiselina). Nedostatak korisnih komponenti koje čuvaju prirodna ulja od kvarenja, pogoduje nastanku nepoželjnih sastojaka kao što su peroksidi, polimeri slobodnih radikala, slobodne masne kiseline itd..

2.5.1. Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja

Biljke u sebi sadrže razne enzime, Inpr. lipaza, koja već u sjemenu uljarica može uzrokovati kvarenje (hidrogenaciju triglicerida) u prisutnosti vode, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline koje izazivaju kiselost ulja.

Rafinacijom ulja se oni uklanjaju, no kod hladno prešanih ulja zaostaju te je iz toga razloga važno da sjeme bude optimalne vlažnosti, zrelosti i čuvano na prikladnoj temperaturi (Talbot, 2016.).

Hidrolitička razgradnja je kvarenje ulja i masti u prisustvu vode, temperature (do 55 °C) i lipolitičkih enzima. Inaktivacija enzima nastupa pri nižim temperaturama (<20 °C).

Do mikrobiološkog kvarenja dolazi reakcijom masnih kiselina u prisutnosti mikroorganizama iz zraka gdje ulja i masti podliježu β - ketooksidacijskom kvarenju. Uzročnici tog kvarenja su bakterije *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis* te plijesni *Aspergillus* i *Penicillium*. Tada može doći do obojenja masti nastajanjem žutih, crvenih i plavo-zelenih pigmenata. Dodatkom aditiva i stvaranjem nepovoljnih uvjeta za mikroorganizme sterilizacijom, pasterizacijom i snižavanjem pH-vrijednosti, možemo spriječiti β -ketooksidacijsko kvarenje ulja i masti (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.5.2. Kemijski procesi kvarenja

Kemijski procesi kvarenja su najčešći uzročnici kvarenja ulja i masti, a uključuju:

- Autooksidaciju,
- Termooksidaciju,
- Fotooksidaciju,
- Reverziju.

Autooksidacija

Nezasićene masne kiseline podložne su djelovanju kisika iz zraka koji uzrokuje autooksidaciju masti. Koliko brzo će doći do ove reakcije ovisi o uvjetima u kojima se masti i ulja čuvaju, sastavu masti, te postojanje ostalih sastojaka koji ju mogu ubrzati odnosno usporiti.

Komponente u mastima i uljima koje ubrzavaju autooksidaciju su prooksidansi (teški metali, pigmenti, temperatura, svjetlost, dok se tvari koje usporavaju ovaj proces kvarenja nazivaju antioksidansi o kojima će biti riječi kod stabilizacije biljnih ulja.

Nezasićene masne kiseline reagiraju sa kisikom iz zraka i u prvoj fazi inicijacije nastaju slobodni radikali. Slijedi lančana reakcija i druga faza, propagacija, u kojoj nastaju hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO•). Hidroperoksidi su nestabilni pa se na visokim temperaturama razgrađuju na alkohole, masne kiseline, aldehide i ketone koji daju užegao miris. U zadnjoj, terminacijskoj fazi, dolazi do spajanja slobodnih radikala odnosno stvaranja polimera slobodnih radikala.

Mononezasićene ili zasićene masne kiseline oksidiraju sporije od višestruko nezasićenih masnih kiselina koje su ključne u procesu autooksidacije ulja (Talbot, 2016.).

Termooksidacija

Termooksidacijske promjene ulja javljaju se na temperaturama zagrijavanja ulja višim od 150 °C. Nastaju polimeri, dimeri, cikličke masne kiseline te drugi hlapljivi i nehlapljivi spojevi koji su štetni za zdravlje potrošača (Vidyasagar i sur., 1974.).

Termooksidacijska svojstva ulja pokazuju se povećanim stvaranjem smolastih naslaga tijekom vremena (Kučera, 2008.).

Fotoooksidacija

Utjecaj direktnog svjetla može skratiti trajnost masti i ulja tako što će reagirati sa proooksidansom (teški metali Cu, Zn, klorofil) koji se nalazi u ulju, tako npr. klorofil koji sadrži bakar, prelazi u aktivno stanje, nastaje aktivni kisik koji oksidira masne kiseline kroz tri faze. Zato ulja čuvamo u odgovarajućoj tamnoj ambalaži i prostoru te tako produljujemo održivost ulja (Talbot, 2016.).

Reverzija

Proces kvarenja koji je karakterističan za sojino i repičino ulje naziva se reverzija. Problematika kvarenja ulja putem reverzije je takva da je održivost ovih ulja slaba, a time je i cijena manja. Uzrok reverzije mogu biti negliceridni sastojci ili razgradni produkti linolenske kiseline. Dodatkom aditiva i hidrogenacijom ulja ovo se kvarenje može spriječiti (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

2.6.1. Antioksidansi

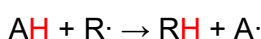
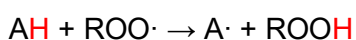
Konsumacija hladno prešanih ulja, u odnosu na rafinirana, donosi bolje karakteristike u smislu ovih kemijskih tvari koje zaustavljaju tj. usporavaju oksidaciju odnosno kvarenje biljnih ulja jer su i sama bogata antioksidansima (vitamin A, vitamin E, fitosteroli, polifenoli itd.) (Großhagauer i sur., 2019.). Njihova stabilnost procjenjuje se između 6 do 12 mjeseci, ovisno o uvjetima u kojima se čuvaju tijekom konzumacije, dok u originalnim pakiranjima na policama bez prisustva kisika, svjetlosti i topline ne dolazi do povećane oksidacije i kvarenja. Nadalje, vrijeme kvarenja ovisi ponajviše o udjelu polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) i antioksidansa u ulju. Velika količina PUFA i ostalih tvari pospješuju kvarenje ulja pri visokim temperaturama i zbog toga ulja nisu prikladna za prženje kao rafinirana ulja (Prescha i sur., 2014.).

Važno je da antioksidansi budu djelotvorni u malim koncentracijama, djeluju i na ulje i proizvod u kojem se ono nalazi, ne utječu na organoleptička svojstva ulja i budu prihvatljiva cijenom (Čorbo, 2008.).

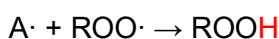
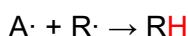
Mehanizam djelovanja antioksidansa

Djelovanje antioksidansa (AH) odnosi se na sprječavanje oksidacije ulja tako što inaktiviraju slobodne peroksidiradikale ($\text{ROO}\cdot$) ili radikale masnih kiselina ($\text{R}\cdot$) donirajući im atom vodika i tako prekidaju lančanu reakciju odnosno fazu propagacije.

1. reakcija (inaktivacija slobodnih radikala)



2. reakcija



Važno je da antioksidansi budu dodani prije nego inicijacijska faza završi, odnosno dok ne počne lančana reakcija oksidacijskog kvarenja ulja

Vrste antioksidansa

Za stabilizaciju ulja koriste se različiti biljni (prirodni) i sintetski antioksidansi, najčešće fenolni spojevi. Prirodni su, pak, sigurniji i lakše se otapaju u uljima, dok sintetski zbog cijene i sličnog antioksidativnog djelovanja sve češće bivaju korišteni u proizvodnji ulja iako su toksikološki možda upitni ukoliko se ne poštuju dozvoljene količine.

Prirodni antioksidansi (fenolni spojevi) su tokoferoli, kofeinska kiselina i ružmarinska kiselina. Začinsko bilje se najčešće koristi za njihovo dobivanje jer ih ekstrakte sadrže u većim količinama.

Sintetski antioksidansi su: BHA (butil hidroksianisol), BHT (butil hidroksitoluen), TBHQ (tercijarni butilhidrokinon), alkil esteri galne kiseline (Jacobsen i sur. 2018.). Sintetski antioksidansi se dodaju za stabilizaciju biljnih ulja u udjelima 0,005 – 0,02 %.

2.6.2. Sinergisti

Sinergisti nemaju antioksidacijsko djelovanje, no produljuju djelovanje antioksidansima tako što doniraju atom vodika radikalu antioksidansa, vežu tragove metala i tako sprječavaju prooksidativno djelovanje i sprječavaju antioksidativnu razgradnju peroksida. Najčešće korišteni su limunska, askorbinska kiselina, lecitin, askorбил palmitat itd. (Gunstone, 2008.). Kod stabilizacije ulja važno je napomenuti da ne odgovara svaki sinergist pojedinom antioksidansu. Dakle treba utvrditi koji sinergist najbolje odgovara kojem antioksidansu.

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST ULJA

Oksidacijska stabilnost ulja važan je parametar u proizvodnji jestivih biljnih ulja, najviše tijekom skladištenja. Određujemo ju kako bismo mogli procijeniti vrijeme čuvanja ulja odnosno koliko se ulje može čuvati dok ne dođe do kvarenja autooksidacijom i narušavanjem karakteristika kvalitete ulja.

Analitičke metode koje se u praksi najčešće primjenjuju za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja su: test ubrzane oksidacije ulja (Rancimat test i OSI indeks) i Schaal oven test (Moslavac i sur., 2009.).

2.7.1. Schaal Oven test

Ovaj test ispituje peroksidni broj ulja, prate se promjene okusa i mirisa (na temperaturi termostata 60 °C ili 63 °C) tijekom određenog broja dana, pri čemu se dan pojave užeglosti i porast peroksidnog broja bilježi kao održivost ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980.).

2.7.2. Rancimat test

U ovoj analitičkoj metodi određivanja oksidacijske stabilnosti ulja i učinkovitosti dodanih antioksidansa, koristi se Rancimat uređaj kojim se uzorci ulja postavljaju na konstantnu visoku temperaturu (100 °C, 110 °C, 120°C) i stalnom strujanju zraka. Zbog takvih uvjeta dolazi do ubrzanog kvarenja uzoraka nastankom primarnih produkata hidroperoksida koji su nestabilni i daljnjim izlaganjem zadanim uvjetima nastaju sekundarni produkti odnosno hlapive niskomolekularne organske kiseline (octena, mravlja kiselina itd.). One se uvode u deioniziranu vodu pri čemu se konduktometrijski mjeri promjena vodljivosti, a vremenski period u kojem vodljivost poraste, zbog sekundarnih produkata oksidacije, nazivamo indukcijски period (IP u satima). On pokazuje oksidacijsku stabilnost ulja, što je duži to je bolja održivost ulja (Symoniuk i sur., 2018.).

2.7.3. AOM (Active Oxygen Method) ili Swift test

Ovaj test provodi se tako da se uzorci ulja zagriju na 97,8 °C i propuhuju strujom pročišćenog zraka. Peroksidni broj (Pbr) se određuje u određenim vremenskim intervalima (Talbot, 2016.). U uljima koja se smatraju kvalitetnim taj broj ne prelazi 5 mmol O₂/kg, pa se ista vrijednost uzima kao granica peroksidnog broja za nerafinirana biljna ulja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada je ispitati utjecaj procesnih parametara (frekvencija elektromotora, nastavak za izlaz preše, emperatura glave preše) sjemenke konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja.

Primjenom standardnih metoda određeni su osnovni parametri kvalitete konopljinog ulja: peroksidni broj, slobodne masne kiseline (SMK), udio netopivih nečistoća i udio vlage.

Također, na proizvedenom hladno prešanom konopljinom ulju je ispitan utjecaj dodatka prirodnih antioksidansa i sinergista na promjenu oksidacijske stabilnosti i održivosti hladno prešanog konopljinog ulja. Prirodni antioksidansi koji su korišteni su: ekstrakt ružmarina, ekstrakt kadulje, ekstrakt maslinove komine i katehin. Kao sinergist korištene su askorbinska i limunska kiselina.

Efikasnost dodatka antioksidansa i sinergista u stabilizaciji ulja određena je Shaal Oven testom oksidacijske stabilnosti na konstantnoj temperaturi 63 °C. Rezultati ispitivanja stabilnosti ulja prikazat će se vrijednostima peroksidnog broja tijekom šest dana provedbe testa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja je neoljuštena sjemenka konoplje sorte *Finola*. Postupak prešanja se proveo na laboratorijskoj kontinuiranoj pužnoj preši kapaciteta 20-25 kg/h proizvođača ElektroMotor – Šimon d. o. o..

Proizvedeno ulje i pogača koristili su se kao materijali za ispitivanje efikasnosti prešanja i kvalitete dobivenog ulja.

Nakon postupka prešanja sirovo ulje se prirodno taložilo tijekom četrnaest dana u tamnom prostoru bez prisustva kisika te smo vakuum filtracijom dobili finalno hladno prešano konopljino ulje.



Slika 5 Sirovo ulje i pogača nakon prešanja



Slika 6 Filtracija sirovog ulja

Prirodni antioksidansi koji su korišteni u istraživanju su ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less Clear), ekstrakt kadulje, ekstrakt maslinove komine i katehin. Oxy'Less Clear dobiven je od listova ružmarina (*Romarinus officinalis L.*), proizvođača Naturex iz Francuske.

Ekstrakt kadulje dobiven je maceracijom usitnjenih listića kadulje na sobnoj temperaturi u tami, tijekom 96 sati u omjeru 1:10; u 65 % te je otapalo otpareno na rotavaporu.

3.2.2. Metoda određivanja ulja u sjemenkama i pogači

Postupak koji je korišten za određivanje udjela ulja u sjemenkama konoplje i pogači zaostaloj nakon prešanja je ekstrakcija po Soxhlet-u. Pogača se prethodno pripremila mljevenjem u laboratorijskom mlinu. Otapalo koje se koristilo u ovom postupku je petrol-eter.

Nakon što su tikvice prethodno osušene na temperaturi od 100-102 °C, izvagane, na njih se stavlja ekstraktor s tuljkom u kojem se nalazi samljeven uzorak. Dodaje se otapalo, hladilo i provodi se kontinuirana ekstrakcija do provjere staklenim štapićem kojim se nanosi kapljica uzorka na filter papir te ako ne zaostaje masna mrlja, ekstrakcija je završena. Otapalo se predestilira, a zaostalo ulje se važe i suši.

Udio ulja računa se prema formuli:

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

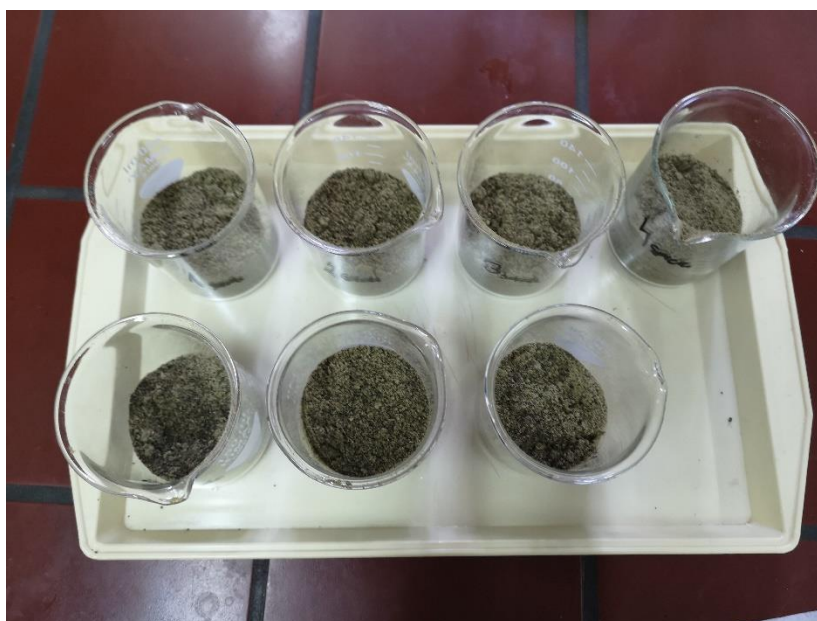
a – masa tikvice s uljem (g),

b – masa prazne tikvice (g),

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 7 Mlin za mljevenje pogače i sjemenke konoplje



Slika 8 Usitnjena pogača za daljnju analizu



Slika 9 Ekstrakcija ulja po Soxhlet-u

3.2.3. Određivanje vode u sjemenkama i pogači

Standardnom metodom (ISO 665:1991) provodi se određivanje vode u sjemenu i pogači u sušioniku na temperaturi $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konoplja ima sitno sjeme tako da nije bilo potrebno prethodno mljevenje.

Posudice smo osušili i izvagali, dodali 5 g sjemena, postavili u zagrijani sušionik te nakon 2 sata sušenja izvadili i sa poklopcem postavili u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon toga sušenje se ponavlja svakih jedan sat sa podignutim poklopcem, hladi i važe. Sušenje po 1 jedan ponavljamo sve dok se ne uspostavi konstantna masa, odnosno do razlike dva uzastopna mjerenja od 0,005 g.

Udio vode računa se po formuli:

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

m_0 – masa prazne posudice (g)

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g)

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g)



Slika 10 Sušenje praznih posudica za određivanje vode



Slika 11 Sušenje otklopljenih posudica s uzorkom

3.3. ODREĐIVANJE PARAMETARA KVALITETE ULJA

3.3.1. Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Osim triacilglicerola masti i ulja u svom sastavu sadrže i određeni udio slobodnih masnih kiselina (SMK). Njihova količina u ulju ovisi o kvaliteti sirovine, uvjetima skladištenja i načinu dobivanja ulja.

Nastaju hidrolitičkom razgradnjom triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima. Udio SMK izražava se kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak oleinske kiseline.

Princip metode je titracija ulja s otopinom natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

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

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

V – utrošak vodene otopine NaOH za titraciju (mL),

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

M – molekulska masa oleinske kiseline = 282 g/mol,

m – masa uzorka za ispitivanje (g).

3.3.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj je najstarija metoda kojom se direktno određuju primarni produkti oksidacije ulja (hidroperoksidi). Također je pokazatelj užeglosti masti i ulja.

Odvagana količina uzorka ulja miješa se sa ledenom octenom kiselinom i kloroformom uz dodatak otopine kalijevog jodida napravljenog netom prije analize. Provodi se titracija svih uzoraka u dvije paralele s otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sa škrobom kao indikatorom, do nestanka boje koja je postojana barem 15 sekundi.

Izračun:

$$\text{Pbr (mmol } \frac{\text{O}_2}{\text{kg}}) = \frac{(V_1 - V_2) \times 5}{m}$$

V1 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju uzorka ulja (mL),

V2 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošenog za titraciju slijepo probe (mL),

m – masa uzorka ulja (g).



Slika 12 Određivanje peroksidnog broja

3.3.3. Određivanje vlage u ulju

Metoda određivanja vlage se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku na temperaturi od $103 \text{ }^\circ\text{C}$.

Izračunava se:

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

m_0 – masa staklene čaše (g),

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

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

3.3.4. Određivanje netopljivih nečistoća

Uzorci ulja se tretiraju organskim otapalom, u ovom slučaju petrol-eterom. Otopina koju dobijemo filtrira se kroz lijevak sa perforiranim dnom, dok talog ispiremo istim otapalom. Netopljivi talog koji zaostane na filteru suši se do konstantne mase i važe.

Udio netopljivih nečistoća računa se:

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

m_0 – masa uzorka, (g),

m_1 – masa osušenog lijevka, (g),

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



Slika 13 Odvaga filtera prije filtracije

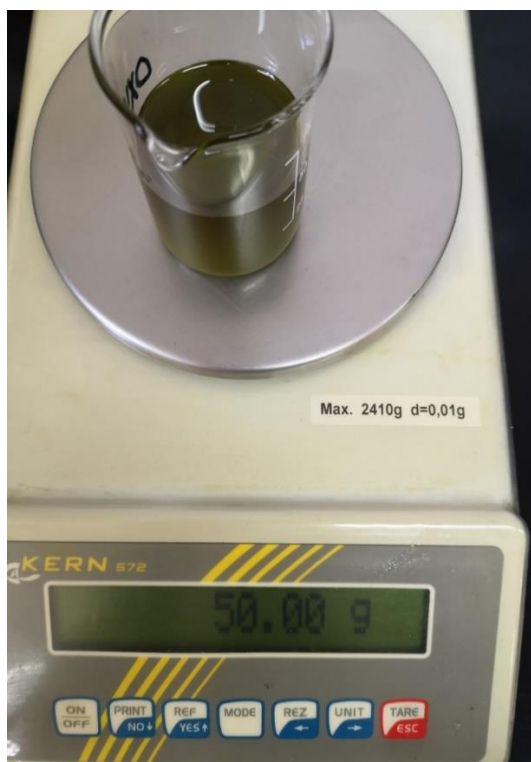


Slika 14 Filtracija organskim otapalom

3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Shaal Oven test-om

Oven test (Schaal Oven test) proveden je na svježe proizvedenom hladno prešanom ulju konoplje nakon sedimentacije i filtracije. Testirali smo čisto konopljino ulje bez dodatka antioksidansa i sinergista te ulje uz dodatak antioksidansa i sinergista u koncentracijama 0,2 % i 0,01 %, navedenih u **Tablici 2**.

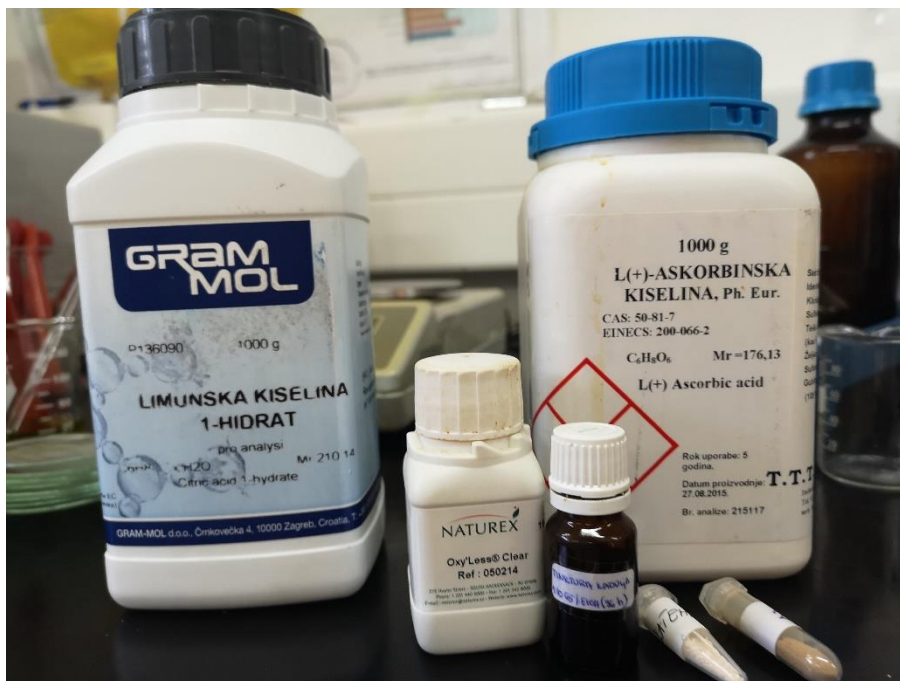
Masa uzorka ulja bila je 50 g. Sušionik koji se koristio je tip AL-01-04 firme Advantage - Lab.



Slika 15 Odvaga uzorka ulja

Tablica 2 Uzorci ispitivanog konopljinog ulja sa i bez dodanog antioksidansa i sinergista

1. Ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak)
2. Ulje + ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less Clear (0,2 %)
3. Ulje + ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less Clear (0,2 %) + askorbinska kiselina (0,01 %)
4. Ulje + ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less Clear (0,2 %) + limunska kiselina (0,01 %)
5. Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65 % EtOH 96h (0,2 %)
6. Ulje + ekstrakt kadulje 1:10 65 % EtOH 96h 0,2 % + limunska kiselina (0,01 %)
7. Ulje + ekstrakt maslinove komine tip HPβ CD (0,2 %)
8. Ulje + katehin (0,2 %)

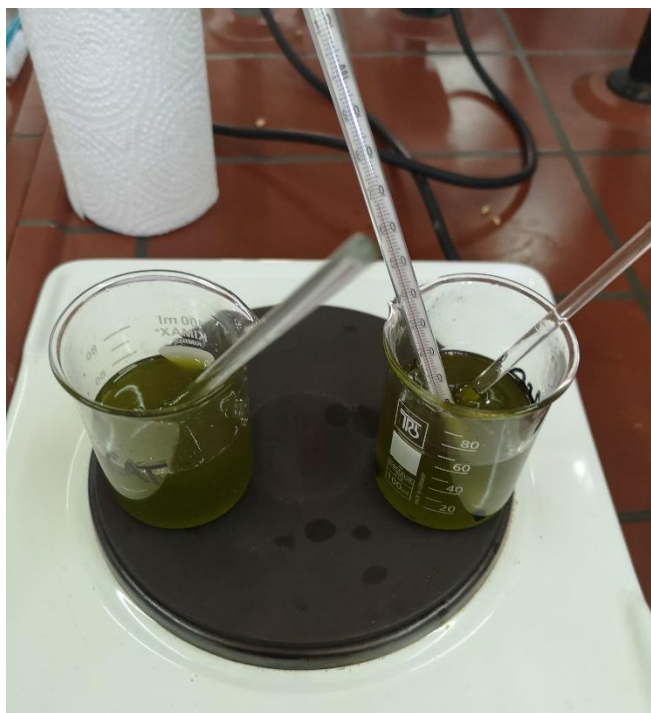


Slika 16 Antioksidansi i sinergisti



Slika 17 Odvaga antioksidansa ekstrakta ružmarina tip Oxy'Less Clear

Uzorci sa ekstraktom maslinove komine tip HP β CD i katehinom zagrijavani su na 70 °C uz miješanje 30 minuta, dok su ostali bez termičke pripreme. Svi uzorci postavljeni su u sušionik na 63 °C tijekom šest dana, a porast Pbr se analizirao svaka 24 sata.



Slika 18 Termička priprema uzoraka sa HP β CD i katehinom



Slika 19 Uzorci u sušioniku (termostatu)



Slika 20 Prikaz termostata kod konstantne temperature provedbe testa pri 63 °C

4. REZULTATI

Tablica 3 Utjecaj procesnog parametra frekvencije elektromotora kod prešanja sjemenki konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja. Sjemenke konoplje imaju udio ulja 33,82 % i vlage 8,33 %.

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Vrijeme (min)	Volume n sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
12	80	25	3:47,56	150	39	115	363,19	9,82	9,83
12	80	37	2:21,63	150	41	105	358,15	11,29	9,47
10	80	25	3:19,55	155	43	115	351,48	9,61	9,85
10	80	37	2:21,40	160	44	115	358,92	11,03	9,40
8	80	25	3:37,83	160	45	120	352,02	9,06	9,43
8	80	37	2:21,20	165	46	115	355,11	10,13	9,01

N – veličina otvora glave preše, promjer izlaza pogače (mm); *F* – frekvencija elektromotora, regulira brzinu pužnice preše (Hz); *T* – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C)

Tablica 4 Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače kod prešanja sjemenki konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja.

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
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	80	25	3:47,56	150	39	115	363,19	9,82	9,83
10	80	25	3:19,55	155	43	115	351,48	9,61	9,85
8	80	25	3:37,83	160	45	120	352,02	9,06	9,43

Tablica 5 Utjecaj veličine nastavka za izlaz pogače kod prešanja sjemenki konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja.

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
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	80	37	2:21,63	150	41	105	358,15	11,29	9,47
10	80	37	2:21,40	160	44	115	358,92	11,03	9,40
8	80	37	2:21,20	165	46	115	355,11	10,13	9,01

Tablica 6 Utjecaj temperature grijača glave preše kod prešanja sjemenki konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja.

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje			Pogača		
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	80	25	3:19,55	155	43	115	351,48	9,61	9,85
10	95	25	3:37,65	140	44	120	327,17	9,56	9,42

Tablica 7 Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog konopljinog ulja

Parametri kvalitete ulja	
Pbr (mmol/kg)	0,0
SMK (%)	0,56
Vlaga (%)	0,095
Netopljive nečistoće (%)	0,45

Tablica 8 Utjecaj dodatka antioksidansa i sinergista na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog konopljinog ulja sorte *Finola* ispitan Schaal Oven testom kod 63 °C

UZORCI	1. DAN	2. DAN	4. DAN	5. DAN	6. DAN
	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
Hladno prešano konopljino ulje (kontrolni uzorak)	0	0,24	2,97	4,90	7,53
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less Clear) (0,2%)		0	1,94	3,87	6,50
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less Clear) (0,2%) + askorbinska kiselina (0,01%)		0	0,99	1,97	2,91
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less Clear) (0,2%) + limunska kiselina (0,01%)		0	1,48	2,97	4,93
Ekstrakt kadulje (1:10, 65% etanol, 96h) (0,2%)		0	2,93	5,37	7,35
Ekstrakt kadulje (1:10, 65% etanol, 96h) (0,2%) + limunska kiselina (0,01%)		0	2,47	4,90	7,00
Ekstrakt maslinove komine (tip HPβ CD) (0,2%)		0	3,24	6,41	8,55
Katehin (0,2%)		0,49	3,98	7,39	9,76

5. RASPRAVA

Analitičkim metodama utvrđen je udio ulja u sjemenkama konoplje sorte *Finola* 33,82 %, i udio vlage 8,33 %. Za provedbu ispitivanja procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja korištena je masa sjemenki konoplje za svaki uzorak 0,5 kg, pri čemu je postupak proveden s pužnicom broj 3.

Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja (nastavak za regulaciju promjera izlaza pogače, temperatura grijača glave preše, frekvencija elektromotora) neoljuštene sjemenke konoplje na iskorištenje ulja prikazani su u **Tablicama 3-6**.

Tablica 3 prikazuje utjecaj frekvencije elektromotora (25 Hz i 37 Hz) tijekom prešanja konoplje uz konstantne parametre nastavka za izlaz pogače (N= 12 mm) i temperatura grijača glave preše (T= 80 °C) na iskorištenje ulja. Primjenom frekvencije elektromotora 25 Hz dobili smo 150 mL sirovog ulja temperature 39 °C, a nakon 16 dana sedimentacije (prirodno taloženje) i vakuum filtracije volumen finalnog hladno prešanog ulja je 115 mL. Udio zaostalog ulja u pogači (nusproizvod prešanja) je bio 9,82 %. Porastom frekvencije elektromotora na 37 Hz, čime je povećana brzina okretaja pužnice tijekom prešanja, dobili smo jednak volumen sirovog ulja, ali je volumen finalnog ulja bio nešto manji (105 mL) uz veći udio zaostalog ulja u pogači (11,29 %).

Ovo ispitivanje utjecaja frekvencije elektromotora provedeno je i kod manjeg nastavka za izlaz pogače (N= 10 mm), i T= 80 °C. U ovom ispitivanju proizvedena je jednaka količina finalnog ulja (115 mL) kod obje ispitivane frekvencije elektromotora.

Primjenom još manjeg nastavka (N= 8 mm) i T= 80 °C kod frekvencije elektromotora 25 Hz dobili smo veću količinu sirovog ulja (160 mL) i najveću količinu finalnog hladno prešanog ulja nakon sedimentacije i filtracije (120 mL) sa manjim zaostatkom ulja u pogači (9,06%). Istim nastavkom na frekvenciji elektromotora od 37 Hz dobili smo manji volumen finalnog ulja (115 mL) te veći zaostatak ulja u pogači nakon prešanja koja iznosi 10,13 %. Analizom dobivenih rezultata kod ovog ispitivanja pokazalo se da frekvencija elektromotora utječe na proizvodnju kako sirovog ulja tako i finalnog hladno prešanog ulja. Vrijeme trajanja prešanja je također parametar koji se promatrao u procesu dobivanja hladno prešanog ulja konoplje. Možemo vidjeti da se porastom frekvencije elektromotora ubrzao sam proces prešanja, smanjila količina proizvedenog ulja uz veći zaostatak ulja u pogači.

U **Tablici 4** vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja veličine nastavka za izlaz pogače (12 mm, 10 mm, 8 mm), uz konstantne parametre T= 80 °C i F= 25 Hz, kod prešanja konoplje na iskorištenje ulja. Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom nastavka 12 mm proizvelo 150 mL sirovog ulja, a sedimentacijom i vakuum filtracijom 115 mL hladno prešanog ulja, te je udio zaostalog ulja u pogači 9,82 %. Korištenjem nastavka manjeg promjera (10 mm, 8 mm) proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja uz sve manji zaostatak ulja u

pogači. Veća količina proizvedenog konopljinog ulja ostvarena je kod nastavka 8 mm zbog toga što se kod ovih uvjeta prešanja u sustavu postiže veći procesni tlak što rezultira i većim cijedenjem ulja iz konoplje. U **Tablici 5** prikazan je utjecaj ovih nastavaka na iskorištenje ulja, ali kod veće frekvencije elektromotora (37 Hz). Ovi rezultati pokazuju istu sljedivost da se primjenom nastavka manjeg promjera dobije više ulja.

Međutim, ovdje se proizvela manja količina ulja uz veći zaostatak ulja u pogači u odnosu na prešanje kod niže frekvencije (25 Hz).

Utjecaj temperature grijača glave preše (80 °C, 95 °C) kod prešanja sjemenke konoplje sorte *Finola*, kod konstantnih parametara $N= 10$ mm i $F= 25$ Hz, na efikasnost proizvodnje ulja prikazan je u **Tablici 6**. Rezultati prešanja pokazuju da se porastom temperature grijača glave preše povećava i proizvodnja hladno prešanog konopljinog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači.

Tablica 7 prikazuje analitički određene osnovne parametre kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i vlagu) svježe proizvedenog hladno prešanog konopljinog ulja. Iz rezultata možemo vidjeti da su ispitivani parametri kvalitete hladno prešanog ulja konoplje u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Peroksidni broj, SMK i vlaga su daleko niži od granica propisanih u Pravilniku, dok vidimo da su netopljive nečistoće nešto povišene (0,45). Povišena vrijednost može se pripisati većim udjelom zaostalih krutih čestica iz sjemenke u ulju koje se mogu ukloniti dodatnom sedimentacijom, filtracijom ili centrifugalnim separatorom. Poželjno je ukloniti ih zbog toga što smanjuju održivost ili stabilnost ulja.

Tablica 8 sadrži rezultate ispitivanja utjecaja dodatka antioksidansa i sinergista na promjenu održivosti (oksidacijske stabilnosti) hladno prešanog konopljinog ulja. Test održivosti ulja proveden je Shaal Oven testom tijekom šest dana. Uzorci ulja bez dodanog antioksidansa i sinergista (kontrolni uzorak) kao i ostali uzorci sa dodanim antioksidansima tijekom prvog dana testa nisu pokazali porast peroksidnog broja (Pbr). Ostali dani provedbe testa pokazuju postepen porast vrijednosti Pbr što znači da dolazi do oksidacijskog kvarenja ulja. Kontrolni uzorak ulja nakon 6 dana testa pokazuje vrijednost Pbr 7,53 mmol O₂/kg. Dodatkom ekstrakta ružmarina (tip OxyLess Clear) udjela 0,2% u ulje postignuta je stabilizacija ulja, Pbr ima manju vrijednost (6,50 mmol O₂/kg) u odnosu na kontrolni uzorak. Korištenje sinergista limunske i askorbinske kiseline u kombinaciji sa ekstraktom ružmarina ostvarena je još bolja zaštita konopljinog ulja od oksidacijskog kvarenja (Pbr je još niži). Vidljivo je da askorbinska kiselina u kombinaciji s ekstraktom ružmarina ima najbolju zaštitu konopljinog ulja od oksidacije od svih ispitivanih i dadanih antioksidanasa, Pbr ima najnižu vrijednost. U rezultatima se zapaža i da ekstrakt kadulje (0,2 %) pokazuje efikasnu zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja, Pbr je nakon testa imao vrijednost 7,35 mmol O₂/kg koja je manja od kontrolnog uzorka. I ovdje dodatak

sinergista limunske kiseline sa ekstraktom kadulje utječe na porast održivosti konopljinog ulja, Pbr je još manji (7,00 mmol O₂/kg). Primjenom ekstrakta maslinove komine (HPβ CD) udjela 0,2 %, kao i katehina (0,2 %) nije postignuta zaštita konopljinog ulja od oksidacijskog kvarenja, nakon testa Pbr ima veću vrijednost u odnosu na kontrolni uzorak ulja.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja utjecaja procesnih parametara prešanja sjemenke konoplje sorte *Finola* na iskorištenje ulja te utjecaja dodatka prirodnih antioksidansa i sinergista na promjenu održivosti (oksidacijske stabilnosti) ulja, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Različite frekvencije elektromotora koje reguliraju brzinu pužnice utječu na količinu proizvedenog ulja, ali i na udio zaostalog ulja u pogači nakon prešanja.
2. Primjenom manje frekvencije elektromotora (25 Hz) proizvedeno je više sirovog i finalnog ulja u odnosu na višu frekvenciju 37 Hz.
3. Veličina nastavka za izlaz pogače utječe na iskorištenje hladno prešanog ulja.
4. Nastavkom za izlaz pogače manjeg promjera (8 mm) proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog konopljinog ulja nego primjenom nastavaka promjera 10 mm i 12 mm.
5. Temperatura grijača glave preše utječe na iskorištenje ulja prilikom prešanja. Primjenom temperature 95 °C proizvedena je veća količina hladno prešanog ulja u odnosu na 80 °C.
6. Parametri kvalitete konopljinog ulja (Pbr, SMK, vlaga) su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/19), a udio netopljivih nečistoća je nešto veći.
7. Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less Clear) najbolje utječe na održivost ulja, posebice sa dodatkom sinergista. Askorbinska kiselina bolje djeluje kao sinergist nego limunska kiselina.
8. Ekstrakt kadulje pokazuje manju djelotvornost na stabilnost hladno prešanog ulja konoplje. Međutim, u kombinaciji sa sinergistom limunskom kiselinom povećava se održivost konopljinog ulja.
9. Primjenom katehina i ekstrakta maslinove komine (HPβ CD) nije se postigla zaštita konopljinog ulja od oksidacijskog kvarenja.

7. LITERATURA

- Bockisch M.: *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Illinois, 1998.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*, Bemust, Sarajevo, 2008
- Da Porto C, Decorti D, Natolino A: *Potential Oil Yield, Fatty Acid Composition, and Oxidation Stability of the Hempseed Oil from Four Cannabis sativa L. Cultivars*, *Journal of Dietary Supplements*, Vol. 12(1):1–10, 2015.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 88-91, 2005.
- Dimić E, Romanić R, Vujasinović V: *Essential fatty acids, nutritive value and oxidative stability of cold pressed hempseed*, *Acta Alimentaria*, Vol. 38 (2), pp. 229–236, 2009.
- Dimić E: *Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja*, APTEFF, 1-748, 2000.
- Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: *Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive*, Tematski zbornik, Novi Sad, 2002.
- Fathordoobady F, Singh A, Kitts D, Pratap Singh A: *Hemp (Cannabis Sativa L.) Extract: Anti-Microbial Properties, Methods of Extraction, and Potential Oral Delivery*, Vol. 35, 7:664-684, 2019.
- Gunstone F: *Oils and Fats in the Food Industry*, Food Industry Briefing Series, 2008.
- Großhagauer S, Steinschaden R, Pignitter M: *Strategies to increase the oxidative stability of cold pressed oils*, *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 106, 72-77, 2019.
- Jacobsen C: *Oxidative Rancidity*, National Food Institute, Technical University of Denmark, 2018.
- Köhler FE: *Medizinal-Pflanzen*. Gera-Untermhaus, Berlin, 1887.
- Kučera M, Rousek M: *Evaluation of thermooxidation stability of biodegradable recycled rapeseed-based oil NAPRO-HO 2003*, *Research in Agricultural Engineering*, 54(4):163–169, 2008.
- Mechoulam R: *The pharmacohistory of Cannabis sativa, Cannaboids as Therapeutic*, 1–19, Boca Raton, CRC Press, 1986.

- Ministarstvo poljoprivrede: *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*, Narodne novine 11/19, 2019.
- Moslavac T, Volmut K, Benčić Đ: *Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom antioksidansa*, 136-145, Glasnik zaštite bilja 6, 2009.
- 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.
- Oomaha BD, Bussonb M, Godfreya DV, Drovera JCG: *Characteristics of hemp (Cannabis sativa L.) seed oil*, Food Chemistry, 76 33–43, 2002.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1980.
- Prescha A, Grajzer M, Grajeta MD: *The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils*, Journal of the American Oil Chemists' Society, Volume 91, 8:1291–1301, 2014.
- Sacilik K, Öztürk R, Keskin R: *Some Physical Properties of Hemp Seed*, Biosystems Engineering 86(2):191-198, 2003.
- Small E: *Evolution and Classification of Cannabis sativa (Marijuana, Hemp) in Relation to Human Utilization*, The Botanical Review Vol. 81, 189–294, 2015.
- 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.
- Talbot G: *The Stability and Shelf Life of Fats and Oils*, The Stability and Shelf Life of Food, 2019
- 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.
- 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.