

Razvoj SOXROC metode za određivanje udjela ulja u uljaricama

Videka, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:584510>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Karlo Videka
0058217760**

**RAZVOJ SOXROC METODE ZA ODREĐIVANJE
UDJELA ULJA U ULJARICAMA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Kemija i tehnologija ulja i masti

Mentor: izv. prof. dr. sc. Klara Kraljić

Zagreb, 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju ulja i masti

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Razvoj SOXROC metode za određivanje udjela ulja u uljaricama
Karlo Videka, 0058217760

Sažetak:

SOXROC metoda nova je ubrzana metoda ekstrakcije ulja koja se primarno koristi za određivanje udjela ulja u prehrambenim proizvodima. Pomoću ove metode moguće je u gotovo 5 puta kraćem vremenskom periodu dobiti iste rezultate kao i primjenom standardnih metoda za ekstrakciju ulja. Cilj ovog rada bio je razviti ubranu metodu određivanja udjela ulja u sjemenu uljarica na SOXROC aparaturi. Za usporedbu rezultata korištena je standardna Soxhlet metoda. Rezultati su pokazali kako se smanjenjem mase uzorka te povećanjem volumena otapala, iskorištenje ekstrakcije poboljšava. Međutim, produženjem vremena ekstrakcije dobiveni su neočekivano lošiji rezultati te je također povećanjem temperature iskorištenje ekstrakcije bilo lošije. Kao optimalni parametri u ovom radu pokazali su se masa sjemena od 1 g, volumen otapala od 100 mL, temperatura od 150 °C te vrijeme ekstrakcije od 30 min vrenja i 40 min ispiranja.

Ključne riječi: SOXROC, određivanje udjela ulja, uljana repica

Rad sadrži: 25 stranica, 5 slika, 7 tablica, 24 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Klara Kraljić

Datum obrane: rujan, 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Oil and Fat Technology
Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Development of SOXROC method for determining oil content in oilseeds

Karlo Videka, 0058217760

Abstract:

The SOXROC method is a new accelerated method of oil extraction, mainly used for the determination of oil content in food and feed. With this method it is possible to obtain the same results almost 5 times faster than with standard oil extraction methods. The aim of this study was to develop an accelerated method for the determination of oil content in oilseeds using SOXROC. The standard Soxhlet method was used to compare the results. The results showed that the extraction yield improved when the mass of the sample was reduced and the volume of the solvents was increased. However, increasing the extraction time surprisingly gave poorer results, and the extraction yield was also lower when the temperature was increased. The optimal parameters in this work were a seed mass of 1 g, a solvent volume of 100 mL, a temperature of 150 °C, and an extraction time of 30 min boiling and 40 min rinsing.

Keywords: SOXROC, oil content determination, rapeseed

Thesis contains: 25 pages, 5 figures, 7 tables, 24 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Klara Kraljić, PhD, Associate Professor

Thesis defended: September, 2023

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. ULJARICE I UDJEL ULJA	2
2.2. ULJANA REPICA	6
2.3. METODE ODREĐIVANJA UDJELA ULJA U SJEMENU	8
2.3.1. STANDARDNE METODE.....	8
2.3.2. UBRZANE METODE.....	9
2.3.3. BRZE METODE.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. MATERIJALI.....	12
3.2. METODE	12
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
5. ZAKLJUČCI	22
6. POPIS LITERATURE	23

1. UVOD

U današnje vrijeme na svjetskom tržištu sve je veći značaj uljanih kultura kao i proizvoda dobivenih njihovom obradom. Preradom sjemena ili ploda uljarica dobiva se ulje koje se može koristiti u prehrambene, industrijske te ekonomske svrhe. Udio ulja u sjemenu uljarica jedan je od osnovnih parametara za procjenu njegove kakvoće, a samim time ima i glavnu ulogu kada je riječ o njihovoj otkupnoj cijeni. U tehnologiji ulja i masti važan je individualan pristup uzgoju i preradi svake uljarice kao i njezinom ulju.

Postoji velik broj metoda koje se koriste za određivanje udjela ulja u uljaricama, a one se mogu podijeliti na standardne, ubrzane te brze metode. Iako su iznimno precizne, standardne metode nisu praktične u laboratorijima koji rade s velikim brojem uzoraka. Razlog tomu je njihova neekonomičnost i dugotrajnost čitavog procesa koji može trajati i preko 10 sati. Zbog toga sve više dolazi do razvijanja novih ubrzanih metoda kao što su SOXROC i Soxtec koje su automatizirane te cijeli postupak traje uglavnom manje od dva sata, dok se brzim metodama rezultati mogu dobiti u svega nekoliko sekundi.

Cilj ovog rada bio je razviti novu ubranu metodu za određivanje udjela ulja u uljaricama na SOXROC aparaturi. Potrebno je bilo odrediti glavne parametre (masu sjemena, temperaturu, volumen otapala i vrijeme ekstrakcije) za ovu novu metodu, a svi rezultati bili su uspoređivani s rezultatima dobivenim standardnom Soxhlet metodom koja predstavlja zlatni standard u određivanju ulja u nekom uzorku.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ULJARICE I UDJEL ULJA

Uljarice pripadaju skupini biljaka koje se uzgajaju prvenstveno u svrhu dobivanja ulja koje je smješteno u sjemenu ili plodu. U svijetu postoji velik broj biljaka iz kojih se može proizvoditi ulje, ali tek desetak ih se uzgaja na velikim površinama. Osnovna svrha proizvodnje uljarica je opskrba tržišta jestivim biljnim uljima, čvrstim mastima te sačmom za stočarsku proizvodnju. Biljna ulja koriste se u ljudskoj prehrani kao i u različitim industrijskim procesima. Osim velike važnosti u ljudskoj prehrani, ulja se također koriste i u kemijskoj i u farmaceutskoj industriji. Za proizvodnju biodizela koriste se sva ulja, a najznačajnija sirovina za njegovu sintezu je ulje uljane repice koje sa više od 80 % sudjeluje u ukupnoj svjetskoj proizvodnji biodizela (Pospišil, 2013).

Jedna od osobina uzgoja biljaka je vrijeme sjetve prema kojima ih se dijeli na ozime i jare sorte. Osnovna razlika tih dviju sorti je vrijeme sjetve i vrijeme žetve. U Hrvatskoj su najzastupljenije ozime sorte koje karakterizira sjetva u jesen, dok se žetva provodi u periodu između svibnja i srpnja. S druge strane, jare sorte prevladavaju na području Kanade gdje se sjeme sije u proljeće zbog hladnoće tla, a žetva se odvija krajem kolovoza (Škevin, 2016).

Važan postupak kad je riječ o uljaricama predstavlja njihova selekcija, odnosno križanje. Razlog tomu je sklonost štetnicima te biljnim bolestima. Ovim postupkom razvijaju se nove sorte s boljim karakteristikama u usporedbi na prethodne generacije. Neki od ciljeva selekcije uljarica su: povećanje udjela ulja u sjemenu, otpornost na bolesti, povećanje prinosa, smanjenje udjela ljuske, promjene u sastavu masnih kiselina te smanjenje štetnih sastojaka u sačmi (Škevin, 2016).

Ovisno o tome služi li biljka isključivo za proizvodnju ulja ili se njezina sačma primarno koristi u nekoj drugoj gospodarskoj grani, uljarice se mogu podijeliti na glavne i sporedne. Kada je riječ o glavnim uljaricama, kao najbolji primjer mogu se uzeti suncokret, uljana repica i maslina, dok se kod sekundarnih uljarica mogu izdvojiti soja, lan te sjeme industrijske konoplje.

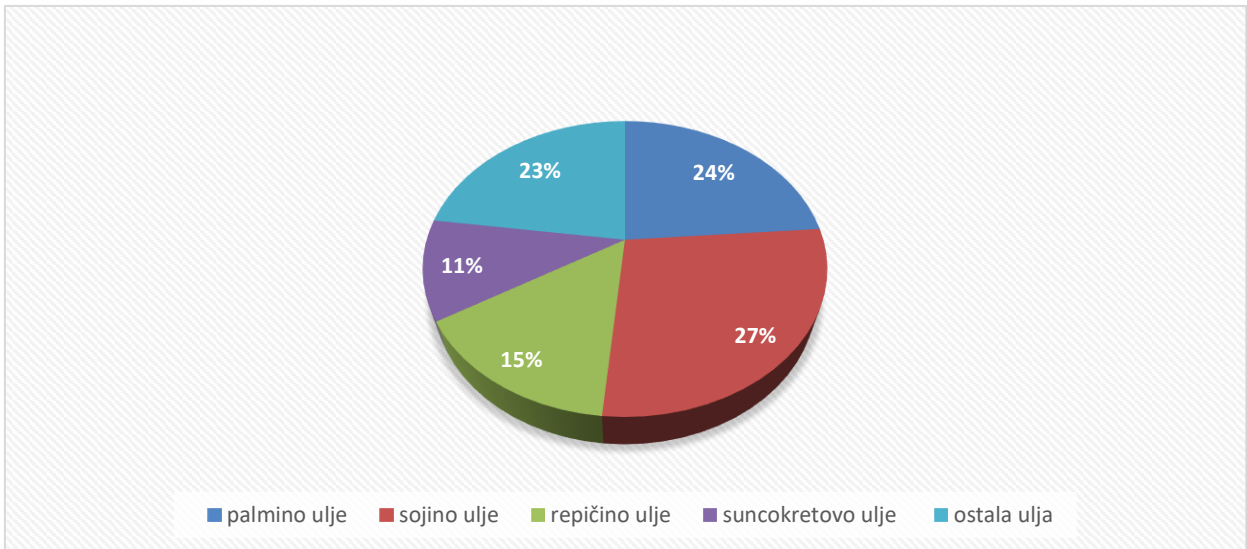
Osnovni parametri kvalitete uljarske sirovine su udio ulja i udio proteina. Udio ulja izražava se uz navođenje udjela vode ili kao udjel ulja na suhu tvar (Škevin, 2016). Prosječni sastav nekih uljarica prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Prosječni udjel ulja, vode i proteina nekih uljarskih sirovina

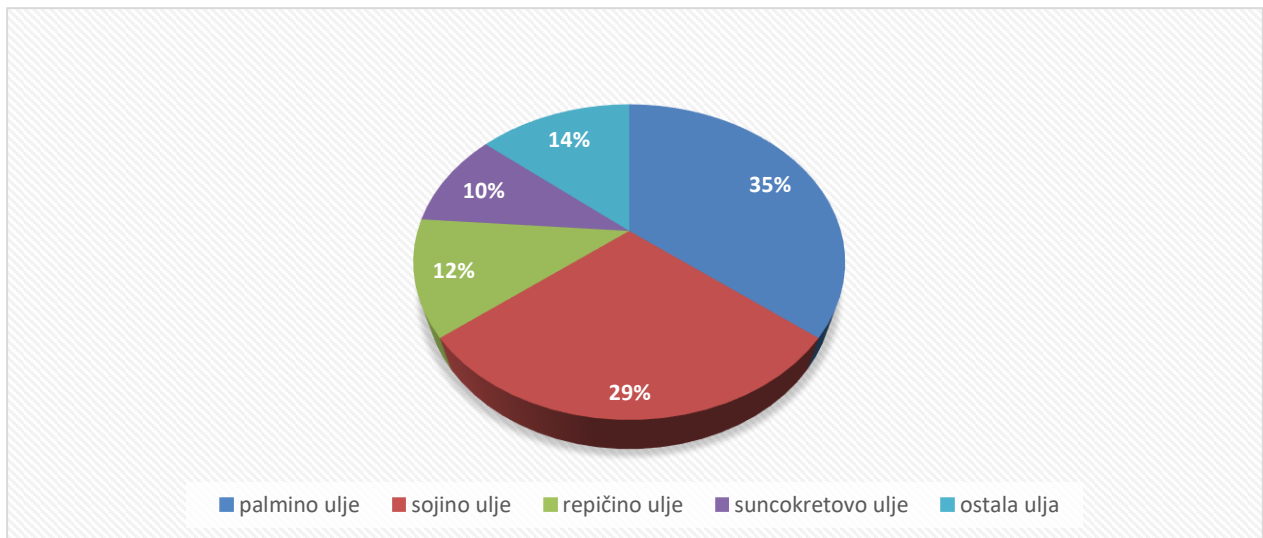
SIROVINA	ULJE (%)	VODA (%)	PROTEINI (%)
maslina*	20	50	1-3
suncokret*	40-45	4	19
uljana repica*	35-40	5-9	17-23
soja*	do 20	7-10	30-35
konoplja**	25-35	5-10	20-30
lan**	35-45	6-10	20-30
kikiriki*	46-50	5-7	33
buča – beskorka*	44-52	5-14	29-35

* (Škevin, 2016); ** (Pospišil, 2013)

Stanica sjemena uljarice građena je od stanične stijenke u kojoj se na mjestu citoplazme nalazi eleoplazma, a u njoj jezgra, aleuronska zrnca i drugi elementi stanice. Oko stanice nalazi se stanična stijenka koja je obložena hemicelulozom. Debljina ovih stijenki može se razlikovati ovisno o vrsti sjemena, pa je tako kod pamuka 0,3 μm , suncokreta 0,5 μm , soje 1,3 μm , lana 1,3 μm . Debljina staničnih stijenki može imati utjecaj na tehnološke procese, počevši od sušenja, pa sve do ekstrakcije ulja. Uljarice su za razliku od ostatka biljaka specifične zbog eleoplazme koja se nalazi na mjestu citoplazme. Prema Goldovskom citoplazma je galerta isprepletana micelijском mrežom koja čini neprekidne ultramikroskopske kanaliće. Ti kanalići su kod stanica sjemena uljarica ispunjeni uljem. Za vrijeme dozrijevanja sjemena voda koja se nalazi u kanalićima zamjenjuje se sa uljem pa takva suha eleoplazma predstavlja suhi gel. On se sastoji od hidrofilnog i lipidnog, hidrofobnog dijela koji se nalaze u ravnoteži. Ukoliko se ravnoteža naruši kapljice ulja se odvajaju te postaju vidljive mikroskopom (Rac, 1964).



Slika 1. Svjetska proizvodnja biljnih ulja u 2000. godini (FAO, 2022)



Slika 2. Svjetska proizvodnja biljnih ulja u 2019. godini (FAO, 2022)

Globalna proizvodnja biljnih ulja između 2000. i 2019. godine povećala se sa 115 na 208 milijuna tona što je porast od gotovo 125 % u nepunih 20 godina (slike 1 i 2). Najveći rast zabilježilo je palmino ulje čija je proizvodnja porasla za 52 milijuna tona (236 %) te je preteklo sojino ulje kao glavno biljno ulje 2006. godine. Zadnji zabilježeni podaci pokazuju da je su vodeći proizvođači palminog ulja Indonezija i Malezija koji čine gotovo 85 % ukupne proizvodnje. Ostala glavna biljna ulja u svijetu koja su proizvedena u 2019. godini su ulje uljane repice, sojino te suncokretovo ulje. Ulje repice u ukupnoj globalnoj proizvodnji biljnog ulja pridonosi sa 12 % što je pad u odnosu na 2000. godinu kada je udio repice u svijetu iznosio 15 %. Najznačajniji proizvođač repice u svijetu je Kanada sa 17 % ukupne proizvodnje ulja,

neposredno ispred Kine i Indije. Iz slika 1 i 2, možemo primijetiti kako je i proizvodnja suncokretovog ulja u blagom padu u odnosu na 2000. godinu. Najveći proizvođači suncokretovog ulja u svijetu su Ukrajina i Rusija. Sojino ulje, svoju dominaciju na svjetskom tržištu uljarica duguje svom visokom proteinskom sastavu sačme koji je mnogo veći nego kod ostalih uljarica. Upravo zbog toga opravdan je porast sojinog ulja u posljednjih dvadesetak godina, a tu proizvodnju predvodi Kina ispred SAD-a i Brazila (FAO, 2022).

Tablica 2. Proizvodnja glavnih uljarica u Hrvatskoj (prosjeak 2013.-2017. godine) (DZS, 2018)

BILJNA VRSTA	POVRŠINA (ha)	PRINOS (t/ha)	PROIZVODNJA (t)
suncokret	37 515	2,92	110 117
soja	69 375	2,58	178 262
uljana repica	29 693	2,86	84 928
ukupno	136 583	2,86	373 307

Glavne uljarice koje se uzgajaju u Hrvatskoj su soja, suncokret i uljana repica (tablica 2). Ukupna površina na kojoj se ove uljarice uzgajaju iznosi 136 583 ha, a proizvodi se 373 307 t uljarske sirovine. Soja se u Hrvatskoj uzgaja na 69 375 ha te sa 50,8 % sudjeluje ukupnoj strukturi proizvodnje uljarica. Na drugom mjestu nalazi se suncokret koji pokriva 37 515 ha što je 27,5 % dok je na trećem mjestu uljana repica koja zauzima površinu od 29 693 ha te u ukupnoj strukturi proizvodnje sudjeluje sa 21,7 %.

2.2. ULJANA REPICA

Uljana repica jednogodišnja je biljka koja pripada redu *Capparales*, porodici *Brassicaceae* (krstašica) te rodu *Brassica*. Za poljoprivrednu proizvodnju kao uljarice najvažnije su dvije vrtse: *Brassica napus* L. i *Brassica campestris* L. Danas je uljana repica treći najveći izvor jestivih ulja u svijetu, nakon soje i palme (Pospišil, 2013).

Sjeme uljane repice sadrži 40-48 % ulja, 18-25 % proteina, 6-10 % vode, 5-8 % celuloze i 3-5 % pepela (Gadžo i sur., 2011).

Uljana repica u svijetu se uzgaja na 30,2 milijuna ha, a najveće površine prekrivene ovom kulturom su u Kini (6,5 milijuna ha). Indija je druga po zasijanim površinama (6,3 milijuna ha), a na trećem mjestu nalazi se Kanada (6,2 milijuna ha). Ove tri zemlje pokrivaju 63,2 % svjetskih površina pod uljanom repicom, ali su odgovorne za 54,2 % svjetske proizvodnje zbog vrlo niskih prinosa u Indiji (Pospišil, 2013).

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku, uljana repica u Hrvatskoj se uzgaja na površini od 8 413 do 28 723 ha. Najveći dio proizvodnje uljane repice odvija se u Virovitičko-podravskoj, Osječko-baranjskoj i Vukovarsko srijemskoj županiji. Prosječni prinosi uljane repice kreću se od 2,02 do 3,01 t ha⁻¹ što je u odnosu na zapadnoeuropske zemlje znatno niže, dok sama proizvodnja repice varira od 19 996 do 80 424 tone (Pospišil, 2013).

Nakon intenzivnog oplemenjivačkog rada, u Kanadi, a kasnije i u nekim državama Europe sedamdesetih godina prošlog stoljeća, razvijene su nove sorte uljane repice s manje od 2 % eruka kiseline („0“ sorta). Iako je vrijednost ulja kod takvih novih sorti porasla i dalje je bila smanjena prisustvom sumpornih spojeva – glukozinata. Oplemenjivački radovi 1980-ih godina u Kanadi i zapadnoeuropskim državama rezultirali su novim „00“ sortama koje uz nizak sadržaj eruka masne kiseline (C22:1) imaju i nizak sadržaj glukozinata (manje od 15 mmol g⁻¹). Uljana repica sa niskim sadržajem glukozinata i eruka masne kiseline u Kanadi, naziva se Canola, a ulje canola ulje (**Canadian Oil Low Acid**) (Pospišil, 2013).



Slika 3. Prikaz sjemena, stabljike i cvjetova uljane repice (Medved, 2023)

Stabljika repice je zeljasta i razgranata dok visina grananja i broj postranih grana ovisi o sorti, gustoći sklopa te ekološkim uvjetima. Ovisno o hibridu ili sorti, može narasti u visinu od 1,5 do 1,8 m. Listovi su različitog oblika, plavkasto-zelene boje, glatki ili s rijetkim uspravnim dlačicama. Cvjetovi uljane repice su dvospolni, a se sastoje od 4 lapa, 4 latice te 6 prašnika i tučaka (slika 3). Latice su intenzivno žute boje. Ovisno o sorti i ekološkim uvjetima, broj cvjetova na biljci po biljci može dosegnuti i do 4000 (Pospišil, 2013).

Plod repice je komuška dužine 5-9 cm, podijeljena središnjom lamelom na dvije pregrade, a u svakoj se nalazi 10-12 sjemenki koje su pupčanom vrpcom vezane za središnju lamelu. Svaka biljka ima uglavnom 100-600 komuški. Broj sjemenki po komuški direktno ovisi o dužini komuške te iznosi 25-40 sjemenki. Sjemenka je mala i okruglasta, promjera 1,8-2,8 mm, crno-smeđe do plavo-crne boje (slika 3). Udio ljuske u odnosu na masu cijele sjemenke iznosi 12-16 % (Pospišil, 2013).

2.3. METODE ODREĐIVANJA UDJELA ULJA U SJEMENU

Udjel ulja u sjemenu jedan je od osnovnih parametara za procjenu njegove kvalitete. Za određivanje udjela ulja koriste se metode propisane nacionalnim ili međunarodnim normama, ali i različite konvencionalne metode za ubrzano i brzo određivanje. Standardne metode propisane ISO i AOCS normama su metode ekstrakcije po Soxhlet-u ili Twisselmann-u kod kojih se kao otapalo koristi heksan ili petroleter (Rade i sur., 2001). Metode za određivanje udjela ulja u sjemenu obzirom na njihovu efikasnost dijele se na standardne, ubrzane i brze metode.

2.3.1. Standardne metode

Godine 1879. von Soxhlet je razvio novi sustav ekstrakcije koji je već dugo vrijeme najčešće korištena standardna metoda za određivanje udjela ulja u različitim uzorcima. Prednosti i nedostaci ove metode koriste se kao polazišne točke za razvoj novih i poboljšanih metoda ekstrakcije. Većina takvih promjena u posljednjih nekoliko desetljeća bila je usmjerena približavanju Soxhleta novim tehnikama pripreme čvrstog uzorka, skraćivanju vremena ekstrakcije te automatizacijom aparature (Luque de Castro i Priego-Capote, 2010).

Postupak ekstrakcije započinje vaganjem samljevenog sjemena u čahuru koja se zatim zatvara vatom te se stavlja u aparat za ekstrakciju. Dodaje se određeni volumen otapala, uglavnom je to heksan ili petroleter, a ekstrakt se skuplja u izvaganu tikvicu s 2-3 kuglice za vrenje. Ekstrakcija traje 4 sata u aparatu po Soxhletu te se nakon završene prve ekstrakcije otapalo otpari, dok se ostatak suši, hladi i važe. Sušenje se ponavlja do konstantne mase. Uzorak se isprazni iz ohlađene čahure u tarionik gdje ponovno dobro izmrvi te se kvantitativno prenese natrag u čahuru. Uzorak se ponovo ekstrahira 2 sata te kao i nakon prve ekstrakcije otapalo se otpari, dok se ostatak suši do konstante mase. Uzorak se ponovno isprazni u tarionik gdje se dobro izmrvi te se postupak ekstrakcije i otparavanja ponovi još jednom. (Rade i sur., 2001; HRN EN ISO 659, 2010).

Prednosti standardne Soxhlet metode su:

- Omogućeno je pomicanje ravnoteže bez opasnosti od postizanja zasićenja zbog višestrukog kontakta uzorka s čistim otapalom
- Nije potrebno filtriranje nakon ispiranja
- Aparatura je jednostavna i jeftina

- Ekstrakciju analita moguće je izvesti iz veće mase uzorka u usporedbi s drugim tehnikama ekstrakcije krutih uzoraka

Mnoge sadašnje analitičke metode temelje se na ovoj standardnoj metodi. Također, metoda po Soxhletu ima i negativne strane:

- Jako dugo vrijeme ekstrakcije (do 48 sati)
- Korištenje velikih količina otapala koje rezultira problemom adekvatnog zbrinjavanja otpada
- Moguća termička razgradnja analita tijekom dugo procesa ekstrakcije
- Ograničena je dostupnost učinkovitih otapala
- Nakon ekstrakcije potrebno je provesti isparavanje/koncentriranje (Pawliszyn i sur., 2012)

2.3.2. Ubrzane metode

Ubrzane metode određivanja udjela ulja u sjemenkama uljarica predstavljaju revolucionarni korak u prehrambenoj industriji i analitičkoj kemiji nudeći bržu te učinkovitiju alternativu standardnim metodama u analizi ulja. Ubrzane metode kao što su SOXROC, Soxtec, ekstrakcije superkritičnim fluidima i druge, omogućuju određivanje sadržaja ulja u višestruko kraćem vremenu nego primjenom tradicionalnih metoda. Ovakav napredak u tehnologiji i analizi ulja daje brže ali i točnije te pouzdanije rezultate.

Nova ubzana SOXROC metoda za ekstrakciju temelji se na tehnikama Randall i Twisselmann te koristi zatvoreni sustav za optimalne analitičke uvjete kao i vruće otapalo. Pokazalo se da je ova nova metoda ekstrakcije do 5 puta brža od standardne Soxhlet tehnike pritom dajući iste rezultate. SOXROC metoda ekstrakcije ulja sastoji se od tri faze. Prva faza je vrenje u kojoj kipuće otapalo pokriva uzorak tako da se materijal koji se ekstrahira može osloboditi. U drugoj fazi dolazi do ispiranja gdje se materijal ekstrahira refluksiranim, kondenziranim otapalom. Treća i posljednja faza je sušenje u kojoj se posudice automatski odvajaju od ploče za kuhanje te dolazi do hlađenja. Automatizacijom svih koraka smanjen je rizik od pogrešaka. Na ovaj način moguće je istovremeno izdvajanje 6 uzoraka te do 42 uzorka u danu sa visokom razinom točnosti i preciznosti rezultata. Još jedna prednost ove metode je mogućnost regeneracije te oporavka više od 90% otapala čime su uvelike smanjeni troškovi otapala kao i niska potrošnja vode (OP SIS, 2023).

Ekstrakcija ulja Soxtec aparatom uspoređivana je sa AOCS metodom. Standardna

AOCS metoda za određivanje sadržaja i udjela ulja u uljaricama ekstrakcijom zahtjeva iznimno dugo trajanje same ekstrakcije koje može dosegnuti do 5 sati (Morrison, 1990). Kod analize u Soxtec aparatu uzorci se prvo podvrgavaju sušenju prije ekstrakcije, zatim dolazi do ključanja te ispiranja, a naknadno i do sušenja ekstrahiranih lipida. Takvo predekstrakcijsko sušenje uklanja svu zaostalu površinsku vlagu i olakšava ekstrakciju lipida. Usporedbom ekstrakcije ulja na Soxtec aparatu sa Soxhlet ili Goldisch metodama koje se u osnovi sastoje od istih postupaka ekstrakcije, može se sa sigurnošću reći da Soxtec aparat pruža bržu te automatiziraniju metodu ekstrakcije ulja otapalom pri čemu je potrošnja samog otapala manja nego kod standardnih metoda za ekstrakciju ulja (Matsler i Siebenmorgen, 2005).

Ubrzana ekstrakcija otapalima pri povišenom tlaku koristi vodena i organska otapala pri povišenim temperaturama i tlakovima. Ovakvo povećanje temperature poboljšava kinetiku procesa što u konačnici rezultira bržim ekstrakcijama u usporedbi sa standardnim metodama uz utrošak manjeg volumena otapala. Ovaj tip ekstrakcije može se provoditi pri sobnoj temperaturi pa sve do temperature od 200 °C. Najčešće se koriste temperature od 75 do 150 °C, dok je 100 °C preporučena temperatura kod razvoja novih metoda. Tlak ekstrakcije, iako je jako bitan, ne smatra se toliko kritičnim parametrom kod ovog tipa ekstrakcije te se najčešće nalazi u rasponu od 10,3-13,8 MPa. Glavni razlog korištenja povišenih tlakova u ovom rasponu je osiguravanje brzog punjenja i pražnjenja ekstrakcijskih ćelija (Luthria i sur., 2004).

2.3.3. Brze metode

Brze metode određivanja udjela ulja u uljaricama predstavljaju najnoviji pristup analizi sjemenki uljarica te omogućuju učinkovito i gotovo trenutačno mjerenje udjela ulja u biljnom materijalu. Za razliku od tradicionalnih metoda ali i ubrzanih metoda koje su dugotrajnije te zahtijevaju više vremena i resursa, brze metode pružaju brzu i iznimno preciznu analizu. Mjerenje udjela ulja u uljaricama kao i analiza kvalitete ulja mogu biti gotove u gotovo nekoliko sekundi uz visoku ponovljivost postupka. Najčešće brze metode za određivanje udjela ulja u uljaricama su: NIR spektroskopija, FTIR spektroskopija te NMR spektroskopija.

Godine 1964. Norris je razvio NIR (Near infra-red reflectance) spektroskopiju za mjerenje vlažnosti, a 1965. godine Norris i Hart su je primijenili za procjenu vlažnosti u sjemenkama i žitaricama. Nedugo zatim, Rosenthal je 1973. godine uveo ovu tehniku u industriju žitarica za brzu analizu ulja, proteina i vode. NIR tehnologija temelji se na apsorpciji svjetlosne energije određene frekvencije molekula koje imaju stalni dipol, koji vibrira na istoj

frekvenciji. Glavne prednosti ove tehnike su njezina brzina (20-30 sekundi), ekonomičnost, jednostavnost pripreme uzoraka te odsutnost kemikalija. Trenutno dostupni NIR instrumenti imaju sposobnost mjerenja komponenti kao što su proteini, ulje, ugljikohidrati, aminokiseline, vlakna i razni drugi parametre u hrani i prehrambenim proizvodima. NIR tehnologija koristi se kao analitička metoda za procjenu sastava hrane, lijekova i kod medicinskih istraživanja, međutim nije toliko primijenjena kod analize uljarica (Panford i sur., 1998).

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je specifična spektroskopska metoda koja se koristi kao brza metoda za određivanje udjela ulja uljaricama, a njome se mjeri apsorpcija radiozračenja atomske jezgre u jakom magnetskom polju. Kod mjerenja, korištenjem NMR metode najčešće se koriste pobuđene jezgre atoma vodika i ugljika. U analizi hrane koriste se dva tipa metode NMR: uz nisku rezoluciju (engl. Low Resolution NMR, LR-NMR) i uz visoku rezoluciju (engl. High Resolution NMR, HR-NMR). Instrumenti za LR-NMR lako se transportiraju, nisu zahtjevni za korištenje te su ekonomski prihvatljivi, međutim zahtijevaju referentne metode za kvantitativna mjerenja i nemaju veliku točnost mjerenja. Metoda HR-NMR je preciznija te se dobivaju detaljniji podaci o strukturi uzorka, međutim nedostatak je što su analize sa ovom metodom skuplje od ostalih (Butorac i sur. 2013). U prehrambenoj industriji NMR se koristi u više svrha: analiza kemijskog sastava, strukturna identifikacija funkcionalnih sastojaka, određivanje sastava ambalaže, 3 ovjeravanje autentičnosti, optimizacija parametara procesiranja te kontrola mikrobiološke, fizikalne i kemijske kvalitete hrane (Lastovčić, 2019). Glavna prednost NMR metode u odnosu na standardne metode je njezina brzina, odnosno kraće vrijeme analize uzoraka koje može biti gotovo za samo 16 sekundi. Također, ova metoda ne zahtjeva korištenje zapaljivih kemikalija, a sam uređaj ne zauzima puno prostora. S druge strane, uređaj za NMR mora biti smješten u prostorijama sa konstantnom temperaturom te uzorci sjemena moraju imati istu temperaturu kao i uzorci za podešavanje, dok se sadržaj ulja mora odrediti na osnovi suhe tvari. Kao nedostatak može se navesti visoka cijena ovih aparata (Madsen, 1976).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu ovog rada je korišteno 12 uzoraka sjemena uljane repice uzgojenog na eksperimentalnom polju Agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu u 2022. godini.

3.2. METODE

3.2.1 Određivanje udjela vode i hlapljivih tvari

Za određivanje udjela vode u sjemenu uljane repice korištena je standardna metoda (HRN EN ISO 665, 2004) sušenja do konstantne mase u sušioniku pri temperaturi $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. U izvaganu aluminijsku posudicu na analitičkoj vagi je izvagano $5 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ nesamljevenog sjemena s točnošću 0,001 g. Uzorak je prvo sušen 2 sata nakon čega je stavljen u eksikator te je nakon hlađenja vagan. Postupak je ponavljan, ali po 1 sat sušenja, do postizanja konstantne mase, odnosno do trenutka kada je razlika dva uzastopna mjerenja najviše 0,005 g. Iz razlika masa sjemena prije i nakon sušenja izračunat je udio vode u sjemenu (prema formuli [1]).

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad [1]$$

Gdje je:

m_0 = masa posude (g)

m_1 = masa posude i uzorka prije sušenja (g)

m_2 = masa posude i uzorka nakon sušenja (g)

3.2.2 Određivanje udjela ulja referentnom Soxhlet metodom

Za određivanje udjela ulja u sjemenu uljane repice korištena je standardna ISO metoda ekstrakcije po Soxhletu. (HRN EN ISO 659, 2010). U čahuru za ekstrakciju je izvagano $10 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ svježeg samljevenog sjemena na analitičkoj vagi s točnošću 0,001 g. Mljevenje sjemena

je provedeno u električnom mlincu tako da uzorak bude ravnomjerno samljeven. Na dnu čahure stavljena je vata, dodano je samljeveno sjeme te je tako napunjena čahura zatvorena vatom i stavljena u aparaturu po Soxhletu (slika 4). Dodan je potreban volumen petroletera koji je korišten kao otapalo, a ekstrakt se skupljao u izvaganu tikvicu u koju su prethodno stavljene 2 staklene kuglice za vrenje.



Slika 4. Soxhlet aparatura za ekstrakciju ulja (vlastita fotografija)

Uzorak se prvo ekstrahirao 4 sata nakon čega je ekstrakcija prekinuta te je uzorak dodatno usitnjen u tarioniku. Nakon usitnjavanja uzorak je ponovno vraćen u čahuru te podvrgnut još jednom ciklusu ekstrakcije od 2 sata. Po završetku druge ekstrakcije postupak usitnjavanja sjemena je ponovljen, nakon čega su čahure sa sjemenom vraćene u aparaturu na još jedan ciklus ekstrakcije u trajanju od 2 sata. Nakon završetka ekstrakcije otapalo je otpareno, a ekstrakt od sve tri uzastopne ekstrakcije je sušen u sušioniku na $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ do postizanja konstantne mase. Udio ulja u sjemenu računa se tako što se masa suhog ekstrakta podijeli sa masom uzorka izvaganog prije početka ekstrakcije te se dobivena vrijednost pomnoži sa 100 kako bi se dobio udio ekstrahiranog ulja (prema formuli [2]). Za svaki uzorak provedena su minimalno dva paralelna određivanja udjela ulja te je kao konačni rezultat uzeta njihova srednja vrijednost sa pripadajućom standardnom devijacijom.

$$w = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad [2]$$

Gdje je:

m_1 = masa uzorka (g)

m_2 = masa suhog ekstrakta (g)

3.2.3 Određivanje udjela ulja metodom ubrzane ekstrakcije

Za određivanje udjela ulja u sjemenu uljane repice korištena je SOXROC metoda, odnosno metoda ubrzane ekstrakcije. Ekstrakcija ulja provedena je na SOXROC aparaturi (OPSIS LiquidLINE, Švedska). U prethodno očišćenu čahuru za ekstrakciju izvagano je potrebna količina svježe samljevenog sjemena ($1-1,5 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$, ovisno o pokusu) na analitičkoj vagi s točnošću $0,001 \text{ g}$. Mljevenje se provodilo u električnom mlincu. Napunjene čahure zatvorene su vatom te su stavljene u SOXROC aparaturu (slika 5). U svaku čašu dodane su po dvije kuglice za vrenje te određen volumen otapala, petroletera. U programu na SOXROC instrumentu automatski se postave parametri za temperaturu te vrijeme vrenja, ispiranja, sušenja te ciklusi redukcije. Količina otapala koja se na početku dodaje u ekstrakcijsku čašu mora biti dovoljna kako bi cijeli uzorak unutar čahure bio prekriven otapalom te se provodi vruća ekstrakcija, odnosno vrenje. Zatim se dio otapala, ovisno o broju ciklusa i volumenu otapala, reducira nakon čega ide ispiranje u kojem se odvija hladna ekstrakcija jer u takvom zatvorenom sustavu dolazi do kondenzacije isparenog hladnog otapala koje zbog toga kapa u čahuru. Nakon toga dolazi do procesa sušenja te se otapalo gotovo potpuno uklanja iz čaša s ekstrahiranim uljem.

Nakon završetka ekstrakcije, čaše sa ekstrahiranim uljem stavljene su u eksikator na hlađenje nakon čega su vagane, a potom su stavljene na sušenje u sušionik pri $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ do postizanja konstantne mase. Udio ulja iz sjemena računa se na isti način kao i u Soxhlet metodi (prema formuli [2]).



Slika 5. SOXROC aparatura za ekstrakciju ulja (vlastita fotografija)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Metoda po Soxletu je referentna metoda određivanja udjela ulja u sirovinama i proizvodima te predstavlja zlatni standard u analitici. Međutim, velike su joj mane dugotrajnost (traje gotovo 10 sati), puno manipulacije uzorkom od strane analitičara i relativno niska rekuperacija organskih otapala poput heksana ili petroletera koje se koriste za analizu. Stoga se razvijaju novi analitički instrumenti koji su u većoj mjeri automatizirani, rezultati se dobivaju u puno kraćem vremenu uz manje manipulacije i veću rekuperaciju otapala. Sve navedene prednosti čine te nove tehnike održivijim u ekološkom, ali i financijskom smislu. Stoga je cilj ovog završnog rada bio je razviti ubranu metodu određivanja udjela ulja u sjemenu uljarica na SOXROC aparaturi.

U prvom dijelu ovog rada određeni su osnovni parametri kvalitete sjemena uljane repice. Istraživanje je provedeno na 12 uzoraka sjemena uljane repice uzgojenih na eksperimentalnom polju agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu u 2022. godini. Analize su provedene u Laboratoriju za tehnologiju ulja i masti na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. U drugom dijelu ovog završnog rada varirani su parametri SAXROC metode u cilju njezinog razvoja i optimiranja. Uljana repica je izabrana kao primarna uljarica koja sadrži relativno visoki udjel ulja (od 35 do 40 %) te je pretpostavka da će se parametri novorazvijene metode moći koristiti i za druge uljarice. Osim toga, standardnom se metodom po Soxletu dobivaju rezultati za uljanu repicu visoke ponovljivosti.

4.1. Udjel ulja u sjemenu uljane repice određen standardnom Soxhlet metodom

Osnovni parametri kvalitete sjemena uljane repice prikazani su u tablici 3. Udio vode u sjemenu ovisi o stupnju zrelosti sjemena, vremenskim prilikama tijekom sazrijevanja i žetve, dok kod uskladištenog sjemena udio vode ovisi i o relativnoj vlažnosti zraka. Voda u sjemenu može biti slobodna ili vezana. Povećan udio vode u sjemenu može u njemu izazvati različite biokemijske promjene što rezultirati razgradnjom, klijanjem te razvojem plijesni i drugih mikroorganizama. Kako bi se spriječilo kvarenje sjemena i dobilo što kvalitetnije ulje potrebno je dovesti udio vode u sjemenu ispod njegove kritične vlažnosti (Rade i sur., 2001). Udio vode u ispitivanim uzorcima sjemena iznose 5,6 do 6,0 %. Usporedbom ovih rezultata s rezultatima ranijih istraživanja sjemena uljane repice uzgojenih u Hrvatskoj u nekim prijašnjim godinama, vidljivo je kako dobiveni rezultati pokazuju nešto više vrijednosti nego što je objavljeno u radu

Ivanov (2016) gdje su rezultati u rasponu 4,51-5,07 %, dok su dobiveni gotovo jednaki rezultati kao kod Barošević (2018) gdje se udjel vode kretao u rasponu 5,8-6,4 % . Također usporedbom dobivenih rezultata s literaturom (Ali i sur., 2009) u kojoj su rezultati u rasponu 4,0-7,5 % vidljivo je da su udjeli vode približno jednaki. Osim toga što je bitno da vlažnost u sjemenu ne bude previsoka zbog biokemijskih promjena u sjemenu, ona ne smije biti ni preniska jer ukoliko je udio vode u sjemenu niži od 6% ono postaje sklonije oštećenjima (Bockisch, 1998).

Tablica 3. Udio vode i ulja te ulja na suhu tvar (%) u uzorcima sjemena uljane repice

UZORAK	UDIO VODE*	UDIO ULJA*	UDIO ULJA NA SUHU TVAR
1.	5,8±0,0	43,3±0,1	46,0
2.	5,7±0,0	44,9±0,7	47,6
3.	5,9±0,1	43,1±0,2	45,8
4.	5,8±0,1	44,9±0,4	47,6
5.	5,6±0,0	45,6±0,0	48,3
6.	5,6±0,1	46,1±2,6	48,8
7.	6,0±0,1	44,5±0,0	47,3
8.	5,9±0,1	43,2±0,3	45,8
9.	5,9±0,0	44,2±0,3	47,0
10.	5,8±0,1	43,8±0,1	46,4
11.	5,8±0,0	42,5±0,2	45,1
12.	5,8±0,0	43,8±0,1	46,5

*uzorak ima statistički značajan utjecaj

Udio ulja u uzorcima sjemena uljane repice kreću se u od 42,5-46,1 %. Prema ranije objavljenim podacima (Pospišil, 2013) udio ulja u sjemenu uljane repice iznosi 40-48 %, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom završnom radu. S druge strane, ako usporedimo dobivene rezultate s rezultatima u radovima Grgurević (2005) i Cota (2010) koji iznose 33.41-41,52 % odnosno 36,35-39,48 %, vidljivo je da ovo sjeme sadrži viši udio ulja. Takvi rezultati su očekivani jer je udio vode u ovom sjemenu bio niži za oko 4-5 % u odnosu na ranije navedena istraživanja što je u konačnici rezultiralo kvalitetnijom i uspješnijom ekstrakcijom ulja iz sjemena uljane repice. Međutim, u usporedbi s podacima iz rada Ivanov (2016) koji iznose 44,34-50,69 %, udio ulja u našem sjemenu je nešto manji. Na ovakve rezultate kod

udjela ulja mogu utjecati različiti faktori. Neki od bitnih faktora su toplina, svjetlost, voda, relativna vlaga zraka, karakteristike te obrada tla, odabir određenog hibrida i sorte, rok sjetve kao i sami uvjeti žetve i skladištenja sjemena (Pospišil, 2013).

Zadnji parametar u tablici 3 je udio ulja na suhu tvar koji je u rasponu od 45,4-48,8 %. Udio ulja izražen na suhu tvar omogućuje bolju i lakšu usporedbu dobivenih rezultata sa tuđim radovima jer se u obzir uzima udio ekstrahiranog ulja kao i udio vode u sjemenu. U odnosu na rezultate koje su dobile Grgurević (2005.) i Cota (2010.) 37,03-44,64 % odnosno 42,50-44,79 %, vidljivo je da su rezultati u ovom završnom radu nešto viši. Pospišil i sur., (2014.) u svom istraživanju analizirali su različite hibride i sorte uljane repice na Agronomskom fakultetu u Zagrebu tijekom tri vegetacijske godine u cilju evaluacije novih hibrida i sorti uljane repice. Prosječni udjeli ulja u sjemenu izraženih kao udjeli ulja na suhu tvar za vegetacijske godine 2009./10. , 2010./11. , 2011./12. iznose 41,40 %, 48,04% odnosno 46,80 %. Takvi rezultati, koji se djelomično razlikuju od rezultata u ovom radu, potvrđuju kako količina ulja u sjemenu značajno ovisi o godini uzgoja uljane repice.

4.2. Određivanje udjela ulja u sjemenu uljane repice ubrzanom SOXROC metodom

Nakon što je određen udio ulja svih 12 uzoraka standardnom Soxhlet metodom, odabranim uzorcima 3 i 5 određeni su udjeli ulja i pomoću ubrzanе metode ekstrakcije na SOXROC uređaju. Ispitivanjem i variranjem određenih parametara; mase sjemena, vremena ekstrakcije, volumena otapala te temperature ekstrakcije, dobiveni su konačni parametri metode. Rezultati su prikazani u tablicama od 4. do 7.

U tablici 4 prikazani su udjeli ulja repice koji su dobiveni kod temperature od 150 °C, volumena otapala 90 mL te vremena ekstrakcije od 30 min vrenja, 40 min ispiranja i 5 min sušenja. Jedini parametar koji se mijenjao bila je masa sjemena korištenog za ekstrakciju. Rezultati dobiveni kod ekstrakcije 1 g sjemena iznose 42,5 % za uzorak 3, odnosno 43,5% ulja za uzorak 5. Rezultati dobiveni korištenjem 1,5 g sjemena značajno su niži te iznose 35,3 % za uzorak 3, tj. 42,6 % ulja za uzorak 5. Vidljivo je da masa od 1 g sjemena kod oba uzorka pokazuje bolje rezultate u odnosu na masu 1,5 g.

Tablica 4. Udjel ulja u sjemenu uljane repice u ovisnosti o masi sjemena korištenog za ekstrakciju

UZORAK	Parametri SOXROC metode: 30 min vrenja, 40 min ispiranja, 5 min sušenja; volumen otapala 90 mL; temperatura 150 °C		UDIO ULJA PO SOXHLETU (%)
	Masa sjemena		
	1 g	1,5 g	
3	42,5±2,1	35,3±0,9	43,1±0,2
5	43,5±2,2	42,6±1,5	45,6±0,0

Međutim, kada se rezultati na SOXROC uređaju usporede s onima dobivenim standardnom Soxhlet metodom i dalje su vidljiva odstupanja koja prelaze čak 2 % kod uzorka 5. Obzirom da se povećanjem mase sjemena povećala i količina ulja koje se treba ekstrahirati, razlozi ovakvih odstupanja mogu biti zbog nedovoljnog volumena otapala u odnosu na količinu sjemena kao i prekratko vrijeme ekstrakcije. Stoga je za sva daljnja ispitivanja korištena masa od 1 g svježije samljevenog sjemena uljane repice.

Tablica 5. Udjel ulja u sjemenu uljane repice u ovisnosti o vremenu ekstrakcije

UZORAK	Parametri SOXROC metode: temperatura 150°C; volumen 90 mL; masa 1 g			UDIO PO SOXHLETU (%)
	Vrijeme ekstrakcije			
	VRENJE 30 min ISPIRANJE 40 min	VRENJE 30 min ISPIRANJE 50 min	VRENJE 35 min ISPIRANJE 45 min	
3	42,5±2,1	39,4±0,6	41,2±1,9	43,1±0,2
5	43,5±2,2	40,1±2,9	42,6±0,6	45,6±0,0

Kod ispitivanja utjecaja vremena na učinkovitost ekstrakcije koristila se masa od 1 g sjemena pri temperaturi od 150 °C, dok je volumen otapala bio 90 mL. Jedinu parametar koji se mijenjao bilo je vrijeme ekstrakcije, odnosno vrijeme vrenja i vrijeme ispiranja. Kod vrenja od 30 min i ispiranja od 40 min za uzorak 3, udio ekstrahiranog ulja iznosio je 42,5%, dok je

kod uzorka 5 dobiven udio ulja od 43,5 %. Iz tablice 4. vidljivo je da se takvi rezultati ne poklapaju u potpunosti s onima dobivenim standardnom metodom te da razlika u udjelu ulja kod uzorka 5 prelazi čak 2 %. Kada se vrijeme ispiranja povećalo s 40 min na 50 min dobiveni su neočekivano lošiji rezultati kod oba uzorka (39,4 % za uzorak 3 te 40,1 % za uzorak 5). Očekivalo se da bi produženo vrijeme ispiranja trebalo povoljnije utjecati na iskorištenje ekstrakcije. U sljedećem pokušaju ekstrakcije vrijeme vrenja je povećano na 35 min dok je ispiranje smanjeno na 45 min što je u konačnici rezultiralo nešto uspješnijim rezultatima (41,2 % za 3 te 42,6 % za uzorak 5). Ipak, najbolje iskorištenje pokazalo je vrijeme od 30 min vrenja i 40 min ispiranja, ali su ti rezultati i dalje niži u odnosu na Soxhlet metodu. Dodatno povećanje vremena ekstrakcije ne bi imalo smisla, obzirom da je cilj rad bio razviti ubranu metodu ekstrakcije ulja.

Tablica 6. Udjel ulja u sjemenu uljane repice u ovisnosti o volumenu otapala za ekstrakciju

UZORAK	Parametri SOXROC metode: 30 min vrenja, 40 min ispiranja, 5 min sušenja temperatura 150°C, masa 1 g		UDIO PO SOXHLETU
	Volumen otapala		
	90 mL	100 mL	
3	42,5±2,1	43,3±0,7	43,1±0,2
5	43,5±2,2	42,2±2,1	45,6±0,0

Volumen otapala imao je značajan utjecaj na učinak ekstrakcije što je vidljivo u tablici 3. U postavkama metode definirana je temperatura od 150 °C, masa uzorka od 1 g te vrijeme od 30 min vrenja, 40 min ispiranja te 5 min sušenja. Prve ekstrakcije provedene su s 90 mL otapala te je za uzorak 3 dobiveno 42,5 %, a za 5 43,5 % ulja, što je lošije u odnosu na standardnu metodu. Takvi lošiji rezultati mogu biti razlog korištenja nedovoljnog volumena otapala u odnosu na masu uzorka zbog čega otapalo ne može potpuno prodrijeti u uzorak i ekstrahirati ulje. Zato se u sljedećem pokušaju koristio volumen od 100 mL otapala što je dovelo do znatno većeg iskorištenja ekstrakcije koje je kod uzorka 3 (43,3 %) bilo usporedivo s rezultatima Soxhlet metode, dok je za uzorak 5 (42,2 %) udio ekstrahiranog ulja i dalje bio značajno manji, za nešto više od 3 %. Osim toga, iz visokih vrijednosti standardnih devijacija kod uzorka 5, koji sadrži nešto više ulja, vidljiva je i loša ponovljivost same analize.

Tablica 7. Udjel ulja u sjemenu uljane repice u ovisnosti o temperaturi ekstrakcije

UZORAK	Parametri SOXROC metode: 30 min vrenja, 40 min ispiranja, 5 min sušenja; volumen 100 mL; masa 1 g			UDIO PO SOXHLETU
	Temperatura			
	150 °C	170 °C	190 °C	
3	43,3±0,7	42,5±1,3	41,2±2,5	43,1±0,2

Rezultati prikazani u tablici 5 pokazuju kako temperatura ima značajan utjecaj na učinak ekstrakcije. U postavkama metode korišteni su parametri koji su pokazali najbolje rezultate, tj. 100 mL petroletera, 1 g uzorka te vrijeme od 30 min vrenja, 40 min ispiranja te 5 min sušenja. Jedini parametar koji se mijenjao bila je temperatura ekstrakcije. Uzorak 3 imao je najveće iskorištenje ekstrakcije pri 150 °C koje iznosi 43,3 %. Taj rezultat gotovo je identičan onom dobivenom Soxhlet metodom što sugerira da je temperatura od 150 °C optimalna kod ove metode za ekstrakcije ulja. Dodatna povišenja temperatura od 170 °C i 190 °C nepovoljno su utjecala na iskorištenje ekstrakcije (42,5 % i 41,2%). Razlog tome može biti razlika u ravnoteži između ulja i otapala kod viših temperatura, što u konačnici može rezultirati manjim udjelom ekstrahiranog ulja.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja te dobivenih i obrađenih rezultata moguće je izvesti sljedeće zaključke:

1. Udjeli ulja i vode u istraživanom sjemenu uljane repice kretali su se između 42,5-46,1 %, odnosno 5,6-6,0 %.
2. Razvijena je metoda za ubranu ekstrakciju te kao optimalni parametri pokazali su se: masa od 1 g, vrijeme ekstrakcije od 30 min vrenja i 40 min ispiranja, volumen 100 mL otapala te temperatura od 150 °C .
3. Ispitivane parametre potrebno je dodatno ispitati kod drugih uljarica čije sjeme ima manje ili više ulja te je potrebno ovu metodu validirati.

6. POPIS LITERATURE

Ali S, Anwar F, Ashraf S, Talpur FN, Ashraf M (2009). Evaluación de semillas de canola procedentes de diferentes variedades con especial énfasis en la cuantificación de ácido erúxico y glucosinolatos. *Grasas y Aceites* **60**, 89–95. <https://doi.org/10.3989/gya.011108>

Barošević L (2018). Sastav masnih kiselina uljarica iz porodice *Brassicaceae* (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Bockisch M (1998) Vegetable Fats and Oils. U: Bockisch M (ured.) Fats and Oils Handbook, AOCS Press, Urbana, Illinois, str. 174–344.

Butorac A, Marić M, Badanjak Sabolović M, Hruškar M, Rimac Brnčić S, Bačun Družina V (2013). Analitičke metode u forenzici hrane. (*HČPTBN*) **8**, 90-101.

Cota I (2010) Utjecaj načina proizvodnje ulja uljane repice na sastav bioaktivnih komponenata (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

FAO (2022) World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2022, FAO, Rim, str. 15.

Gadžo D, Đikić M, Mijić A (2011) Industrijsko bilje, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, Sarajevo.

Grgurević A (2005) Tehnološka svojstva sjemena uljane repice i sastav ulja (diplomski rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Ivanov M (2016) Osnovni parametri kvalitete i sastav masnih kiselina uljane repice (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Lastovčić M (2019) Uloga spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u analizi hrane (završni rad), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Luthria DL, Vinjamoori DV, Noel K, Ezzell JL (2004) Accelerated Solvent Extraction. U: Luthria DL (ured.) Oil Extraction and Analysis, AOCS Publishing, New York, str. 25-38.

Luque de Castro MD, Priego-Capote F (2010) Soxhlet extraction: Past and present panacea. *J Chromatogr A* **1217**, 2383–2389. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>

Madsen E (1976) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry as a Quick Method of Determination of Oil Content in Rapeseed. *J Am Oil Chem Soc* **53**, 467-469.

Matsler AL, Siebenmorgen TJ (2005) Evaluation of operating conditions for surface lipid extraction from rice using a soxtec system. *Cereal Chem* **82**, 282–286. <https://doi.org/10.1094/CC-82-0282>

Medved I (2023) Gnojdba uljane repice – Agroportal.hr. <https://www.agroportal.hr/ratarstvo/17466>. Pristupljeno 8.8.2023.

Morrison H (1990) An Evaluation of the Soxtec System for Oil Determination in Soybeans. *J Am Oil Chem Soc* **67**, 431-432.

OP SIS (2023) SoxROC Extraction Unit - OP SIS LiquidLINE. <https://www.liquidline.se/products/soxroc-extraction>. Pristupljeno 20.7.2023.

Panford JA, Williams PC, Deman JM (1998) Analysis of Oilseeds for Protein, Oil, Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* **65**, 1627-1634.

Pawliszyn J, (2012) Comprehensive sampling and sample preparation : analytical techniques for scientists, Academic Press. Cambridge, Massachusetts, str. 67-68.

Pospišil M (2013) Ratarstvo : II. dio - industrijsko bilje, Zrinski, Čakovec.

Pospišil M, Brčić M, Pospišil A, Butorac J (2014) prinos i komponente prinosa istraživanih hibrida i sorata uljane repice, *Poljoprivreda* **20**, 3-9.

Rac M (1964) Ulja i masti, Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd.

Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D (2001) Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida, DURIEUX, Zagreb.

Škevin D (2016) Kemija i tehnologija ulja i masti (interna skripta), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

DZS (2018) Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2018, Državni zavod za statistiku, Zagreb, str. 260.

Izjava o izvornosti

Ja Karlo Videka izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Karlo V.

Vlastoručni potpis