

Ispitivanje kvalitete i oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja konoplje

A. Dragolj,^{a*} Š. Čorbo,^a J. Grahić,^a B. Rabrenović,^b L. Pejić^b i M. Begić^a

^a Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, Zmaja od Bosne 8, 71 000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina

^b Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu, Nemanjina 6, 11 080 Beograd – Zemun, Srbija

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Istraživanje je provedeno s ciljem utvrđivanja kvalitete i oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja konoplje. U okviru ovog rada, na baznom uzorku hladno prešanog ulja konoplje ispitivani su sljedeći parametri: sastav masnih kiselina, nutritivni indeksi, sadržaj slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, sadržaj vode i netopljivih ostataka. Provedenim istraživanjem utvrđeno je da u ispitivanom uzorku ulja prevladavaju nezasićene masne kiseline (UFA) (89,91 %) u odnosu na zasićene masne kiseline (SFA) (10,07 %). Vrijednost omjera PUFA/SFA u ulju konoplje iznosila je 7,88, što ukazuje na to da se ulje konoplje može označiti kao proizvod visoke nutritivne vrijednosti. Vrijednost omjera ω -6/ ω -3 u ispitivanom uzorku ulja konoplje iznosila je 2,85. Vrijednost AI indeksa u ispitivanom uzorku ulja konoplje iznosila je 0,07, vrijednost TI iznosila je 0,10 i vrijednost HH u ulju konoplje iznosila je 13,94. U ovom radu praćen je i utjecaj temperature od 63 °C na oksidacijsku stabilnost, odnosno na intenzitet primarne oksidacije, primjenom Schaal-Oven testa tijekom razdoblja do 96 h. Osim toga, ispitivan je utjecaj dodatka prirodnih antioksidansa eteričnih ulja mente, lavande, origana i bosiljka (0,20 %), kao i sintetskih antioksidansa butilhidroksianizola, butilhidroksitoluola i propil galata (0,01 %) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje. Vrijednost peroksidnog broja ulja konoplje, bez dodatka i s dodatkom antioksidansa, rasla je s produljenjem vremena zagrijavanja. Nakon 96 h tretiranja povišenom temperaturom uzorci s dodatkom sintetskih i prirodnih antioksidansa imali su manje vrijednosti peroksidnog broja u odnosu na uzorak bez dodataka, što ukazuje na to da su u manjoj ili većoj mjeri zaštitili ulje konoplje od oksidacijskog kvarenja ovisno o vrsti antioksidansa. Iz skupine sintetskih, propil galat je najbolje očuvao ulje konoplje od kvarenja (45,52 mmol O₂ kg⁻¹). S druge strane, iz skupine prirodnih antioksidansa, najbolje antioksidativno djelovanje pokazalo je eterično ulje origana (97,26 mmol O₂ kg⁻¹).

Ključne riječi

Konoplja, hladno prešano ulje, kvaliteta, kvarenje, prirodni i sintetski antioksidansi

1. Uvod

U posljednjih nekoliko godina bilježi se rast potražnje za hladno prešanim jestivim uljima s očuvanom prirodnom aromom, koja nisu podvrgnuta kemijskoj obradi, što ih čini cijenjenima zbog nutritivnih i organoleptičkih svojstava. Prešanje predstavlja najstariju metodu dobivanja hladno prešanih ulja, pri kojoj se iz prethodno pripremljene sirovine ulje izdvaja mehanički, uz primjenu tlaka.¹ Biljna ulja dobivena hladnim prešanjem ekstrahiraju se isključivo mehaničkim putem i namijenjena su konzumaciji bez ikakve naknadne rafinacije.² Jedna od biljaka čije se sjemenke upotrebljavaju za dobivanje visokokvalitetnih hladno prešanih ulja je konoplja (*Cannabis sativa* L.), koja se zbog svojih vlaknastih stabljika i uljanih sjemenki uzgaja od davnina.³ Zbog psihoaktivnih učinaka Δ 9-tetrahidrokannabinola (THC) prisutnog u sjemenkama konoplje, proizvodnja sjemenki i od njih dobivenih proizvoda regulirana je europskim zakonodavstvom.⁴ Količina ulja koja se iz nje može dobiti iznosi 60 – 80 %, što je znatno više u usporedbi s uljima poput maslinova ili repičina.⁵ Sjemenke konoplje bogate su hranjivim tvarima – sadrže 20 – 25 % lako probavljivih bjelanjčevina, 20 – 30 % ugljikohidrata i 10 – 15 % vlakana.⁶ Visoka nutritivna vrijednost konopljinog ulja rezultat je prisutnosti nezasićenih masnih kiselina,

osobito linolne, α -linolenske, oleinske i γ -linolenske.⁷ Linolna i α -linolenska (ω -6 i ω -3) su nezasićene masne kiseline koje su najviše zastupljene u biljnim uljima konoplje, s udjelom 50 – 70 %, odnosno 15 – 25 % ukupnih masnih kiselina.⁸ Zbog visokog udjela nezasićenih masnih kiselina, ulje konoplje posebno je osjetljivo na oksidaciju i druge procese razgradnje. Kvarenje ulja rezultat je kemijskih, enzimskih i mikrobioloških procesa, koji utječu na pogoršanje organoleptičkih svojstava, umanjuju nutritivnu vrijednost i dovode do nastanka štetnih jedinjenja.⁹ Oksidacija lipida glavni je proces kvarenja koji uzrokuje pogoršanje kvalitete jestivog ulja konoplje te doprinosi lošem okusu i neugodnom mirisu.¹⁰ Stabilnost biljnih ulja prema oksidacijskom kvarenju može se poboljšati dodatkom antioksidansa, a to su tvari koje inhibiraju ili usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja,¹¹ bilo da su prirodni ili sintetski.¹² Djelovanje antioksidansa može biti znatno produljeno upotrebom sinergista – kemijskih spojeva bez vlastite antioksidativne aktivnosti.⁵ Dok se sintetski antioksidansi odlikuju nižom cijenom, prirodni se ističu većom sigurnošću u primjeni.¹³ Za stabilizaciju ulja upotrebljavaju se ekstrakti raznih biljaka, kao i eterična ulja dobivena ekstrakcijom aromatičnog, začinskog i ljekovitog bilja (menta, lavanda, origano, bosiljak itd.). Eterična ili esencijalna ulja (lat. *aetheroleum*) mogu se definirati kao intenzivno aromatične, lako hlapljive tekućine koje čine smjesu različitih spojeva, među kojima su najzastupljeniji terpeni, dok su od ostalih spojeva prisutni fenilpropanski derivati.¹⁴ Listovi mente sadrže 1,30 – 3,90 %

* Autor za dopisivanje: Almedina Dragolj, BA preh. tehnol.
E-pošta: almedina.dragolj@ppf.unsa.ba

eteričnog ulja.¹⁵ Eterično ulje lavande čini približno 1 % mase svježih lavandinih cvjetova, dok se njegov udio u osušenim cvjetovima može povećati i do 3 %.¹⁶ Origano je aromatična biljka koja pripada porodici *Lamiaceae*, a rasprostranjena je širom Azije, Europe i sjeverne Afrike.¹⁷ Najvažnije komponente origana su limonen, γ -kariofilen, p -cimenen, kanfor, linalol, α -pinen, karvakrol i timol.¹⁸ Stabljika bosiljka sadrži 0,50 – 1,50 % eteričnog ulja, pri čemu su najzastupljeniji metilkavikol (55 %), estragol i eugenol. Eterično ulje sadrži i 1,8-cineol, kamfen, linalol, ocimen i pinen.¹⁹ Najčešće upotrebljavani sintetski antioksidansi u svrhu zaštite jestivih ulja od oksidacijskog kvarenja su butilirani hidroksianizol (BHA), butilirani hidroksitoluen (BHT), propil galat (PG), te tert-butilhidrokinon (TBHQ) koji, dodani u malim koncentracijama, imaju sposobnost spriječiti ili usporiti oksidacijske procese donirajući vodik slobodnim radikalima i na taj način stabilizirajući proces.²⁰ Pod oksidacijskom stabilnošću biljnih ulja podrazumijeva se vrijeme tijekom kojeg ostaju kemijski nepromijenjena.²¹ Kako su biljna ulja osjetljiva na degradaciju, nužno je utvrditi njihovu oksidacijsku stabilnost radi preciznog određivanja roka upotrebe i procjene ukupne kvalitete. U suvremenim ispitivanjima oksidacijske stabilnosti ulja i masti široko se primjenjuju metode zasnovane na ubrzanom procesu oksidacije, među kojima se ističu Schaal-Oven test, AOM test i Rancimat test.²² Schaal-Oven test predstavlja jednu od najranije razvijenih metoda za procjenu oksidacijske stabilnosti biljnih ulja i masti.²³ Ta metoda podrazumijeva držanje uzoraka ulja u sušioniku pri temperaturi od 63 °C, uz kontinuirano praćenje povećanja peroksidnog broja (Pbr).²³

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Za potrebe eksperimenta upotrijebljeno je hladno prešano ulje konoplje kupljeno na tržištu Sarajevske županije. Za potrebe ekstrakcije eteričnih ulja odabrani su uzorci suhog biljnog materijala (mente, lavande, bosiljka i origana), svaki pakiran u rinfuzi u količini od 200 g. U sklopu istraživanja upotrijebljeni su sintetski antioksidansi: BHA, BHT i PG, poznati kao butilhidroksianizol, butilhidroksitoluen i propil galat.

2.2. Metode

Na hladno prešanom konopljinom ulju analizirani su sljedeći parametri: sastav masnih kiselina određen GC/MS tehnikom, primjenom instrumenta Agilent Technologies 6890 sa split injektorom i detektorom plamene ionizacije; nutritivni indeksi, uključujući aterogeni indeks (AI), trombogeni indeks (TI) i hipokolesterolemični/hiperkolesterolemični indeks (HH);²⁴ sadržaj slobodnih masnih kiselina određen standardnom titracijskom metodom prema normi ISO 660 (2020);²⁵ peroksidni broj određen Wheelerovom metodom prema ISO 3960 (2017);²⁶ sadržaj vlage određen metodom sušenja prema ISO 662 (2016)²⁷ te količina netopljivih nečistoća utvrđena standardnom procedurom prema ISO 663 (2017).²⁸ Postupkom ekstrakcije iz prethodno osušenog biljnog materijala mente, lavande, bosiljka i origana, hidrodestilacijom su dobivena eterična ulja

pomoću prilagođenog Neo Clevenger aparata (SRPS ISO 8571, 1988, E).²⁹ Za procjenu stabilnosti ulja prema oksidaciji primijenjen je Schaal-Oven test pri temperaturi od 63 ± 2 °C.³⁰ Riječ je o dinamičkom testu tijekom kojeg se ulje i mast oksidiraju pri 63 °C u dodiru sa zrakom, ali bez utjecaja svjetlosti. U hladno prešano ulje konoplje dodani su prirodni antioksidansi (eterična ulja mente, lavande, origana i bosiljka) u koncentraciji 0,20 % te sintetski antioksidansi (BHA – butilhidroksianizol, BHT – butilhidroksitoluen i PG – propil galat) u koncentraciji 0,01 %. Nakon dodavanja antioksidansa sadržaj je promiješan staklenim štapićem. Pripremljeni uzorci zagrijavani su pri temperaturi od 70 °C tijekom 30 min uz miješanje, da bi se dobila homogena smjesa s antioksidansima. Nakon zagrijavanja uzorci su ohlađeni na sobnu temperaturu. Laboratorijske čaše s uzorcima prekrivene su sahatnim staklima i prenesene u sušionik, u kojem je prethodno podešena odgovarajuća temperatura (63 °C). Također je pripremljen kontrolni uzorak bez dodataka antioksidansa, koji je tretiran jednako kao i ostali uzorci. Svakih 24 h uzimani su uzorci, a peroksidni broj određen je primjenom Wheelerove metode prema ISO 3960 (2017).²⁶

2.3. Statistička analiza

Za statističku analizu podataka primijenjen je softver PAST, verzija 3.15.³¹ Radi procjene utjecaja vrste primijenjenih prirodnih i sintetskih antioksidansa, kao i vremenskog intervala na peroksidni broj, provedena je dvofaktorska analiza varijance (ANOVA). U slučajevima u kojima su utvrđene statistički značajne razlike (na razini značajnosti $\alpha = 0,05$), primijenjen je Tukey *post-hoc* test. Cilj istraživanja bio je utvrditi utječu li vrsta dodanih antioksidansa i vrijeme uzorkovanja na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje.

3. Rezultati i rasprava

U tablici 1 prikazani su rezultati analiza pojedinačnih zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, zbirnih vrijednosti masnih kiselina, odnosa među njihovim grupama, kao i nutritivnih indeksa za hladno prešano konopljinu ulje bez dodatka antioksidanasa. Rezultati analize masnokiselinskog sastava hladno prešanog ulja konoplje pokazali su da nezasićene masne kiseline (UFA) čine 89,91 % ukupnog sadržaja, dok su zasićene masne kiseline (SFA) bile prisutne u manjem udjelu – 10,07 %. Unutar skupine UFA najzastupljenije su bile polinezasićene masne kiseline (PUFA) sa 79,38 % u odnosu na mononezasićene masne kiseline (MUFA) s 10,53 %. Prema rezultatima iz tablice 1, ukupna količina zasićenih masnih kiselina u hladno prešanom ulju konoplje iznosila je 10,07 %. Navedeni sadržaj zasićenih masnih kiselina u skladu je s rezultatima koje u svojem istraživanju navode *Siol i sur.*⁴ (10,89 %). Veći sadržaj zasićenih masnih kiselina u hladno prešanom ulju konoplje navode *Dimić i sur.*³ (11,14 – 13,24 %). Iz skupine SFA najzastupljenija u ulju konoplje bila je palmitinska masna kiselina (6,41 %), a zatim je slijedi stearinska (3,18 %). Sadržaj palmitinske kiseline u svojem radu navode Škevin i sur.³² koji je približno isti našim rezultatima

Tablica 1 – Masnokiselinski profil i nutritivni indeksi konopljinog ulja bez dodanog antioksidansa

Table 1 – Fatty acid profile and nutritional indices of hemp oil without added antioxidants

Masna kiselina / % Fatty acid / %	Ulje konoplje Hemp seed oil
C14:0 (Miristinska)	0,04
C16:0 (Palmitinska)	6,41
C17:0 (Heptadekanska)	0,29
C18:0 (Stearinska)	3,18
C20:0 (Arahinska)	0,15
C18:1n-9cis (Oleinska)	10,53
C18:2n-6cis (Linolna)	58,76
C18:3n-3 (Linolenska)	20,62
SFA	10,07
UFA	89,91
MUFA	10,53
PUFA	79,38
PUFA/SFA	7,88
MUFA/SFA	1,04
ω -6	58,76
ω -3	20,62
ω -6/ ω -3	2,85
AI	0,07
TI	0,10
HH	13,94

SFA (zasićene masne kiseline), UFA (nezasićene masne kiseline), MUFA (mononezasićene masne kiseline), PUFA (polinezasićene masne kiseline), AI (aterogeni indeks), TI (trombogeni indeks) i HH (hipoholesterolski/hiperholesterolski indeks).

SFA (saturated fatty acids), UFA (unsaturated fatty acids), MUFA (mono-unsaturated fatty acids), PUFA (polyunsaturated fatty acids), AI (atherogenic index), TI (thrombogenic index), HH (hypcholesterol/hypercholesterol index).

i iznosi 6,40 %. Ukupan sadržaj nezasićenih masnih kiselina (UFA) u ulju konoplje iznosio je 89,91 %, dok nešto manji sadržaj UFA (82,39 – 86,17 %), navode Dimić i sur.³ Sadržaj mononezasićenih masnih kiselina MUFA u ispitivanom uzorku ulja konoplje iznosio je 10,53 %. Veće vrijednosti navode Ustun-Argon³³ (12,91 %), Petrović i sur.³⁴ (10,29 – 14,57 %) i Đuričić i sur.³⁵ (14,80 %) u ulju konoplje. Identificirana MUFA u ulju konoplje je oleinska masna kiselina (10,53 %). Veće vrijednosti oleinske masne kiseline navode Kiralan i sur.³⁶, Bouayoun i sur.⁸ i Dimić i sur.³ (11,40 – 15,88 %, 12,80 – 13,30 % i 13,74 – 16,37 %) u ulju konoplje. Ukupan sadržaj polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) u konopljinom ulju iznosio je 79,38 %, što je u skladu s podacima koje navode Parker i sur.³⁷, gdje je prijavljena vrijednost od 79,00 %. Među polinezasićenim masnim kiselinama u konopljinom ulju, linolna kiselina bila je najdominantnija, s udjelom od 58,76 %, što je u skladu s podacima iz literature koje navode Bouayoun i sur.⁸, kao i Kiralan i sur.³⁶, gdje su prijavljene vrijednosti u rasponu

56,71 – 57,70 % i 55,4 – 56,90 %. Omjer polinezasićenih i zasićenih masnih kiselina (PUFA/SFA) u hladno prešanom ulju konoplje iznosio je 7,88, što prema preporukama UK Department of Health³⁸ omogućava klasifikaciju tog ulja kao namirnice visoke nutritivne vrijednosti. Analizirani uzorak imao je vrijednost omjera grupa ω -6/ ω -3 od 2,85, što je u skladu s rezultatima ranijih istraživanja: Kiralan i sur.³⁶ (2,79 – 3,35), Ustun-Argon³³ (2,96 – 3,27) i Da Porto i sur.³⁹ (3,27). Kad je riječ o aterogenom indeksu (AI), koji je pokazatelj potencijalnog utjecaja na razinu ukupnog i LDL kolesterola, utvrđena je vrijednost od 0,07, što je u skladu s preporukom da se konzumiraju namirnice s nižim AI, kako ističu Yurchenko i sur.⁴⁰ Trombogeni indeks (TI), čija niža vrijednost ukazuje na povoljan učinak na zdravlje kardiovaskularnog sustava, iznosio je 0,10, podržavajući nalaze Chen i Liu⁴¹, koji ističu važnost smanjenog TI u prehrani. S nutritivnog stajališta, viši hipoholesterolski/hiperholesterolski indeks (HH) ukazuje na bolju kvalitetu masti. U ovom istraživanju vrijednost HH u ulju konoplje iznosila je 13,94, što dodatno potvrđuje njegovu visoku nutritivnu vrijednost.

U tablici 2 prikazane su srednje vrijednosti parametara kvalitete, uključujući slobodne masne kiseline, peroksidni broj, sadržaj vlage i netopljive nečistoće u osnovnom uzorku hladno prešanog ulja konoplje. Sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) u ispitivanom uzorku hladno prešanog ulja konoplje iznosio je 2,47 %. Ta vrijednost zadovoljava uvjete propisane Pravilnikom o jestivim biljnim uljima, jestivim biljnim mastima i majonezama (Službeni glasnik BiH, br. 21/11)⁴², budući da je ispod maksimalno dozvoljene granice od 3 %. Slične rezultate u svojim istraživanjima zabilježili su Berović⁴³ i Moslavac i sur.⁶, s vrijednostima od 2,51 %. Prema Pravilniku⁴², peroksidni broj jestivih hladno prešanih ulja treba iznositi najviše 10 mmol O₂ kg⁻¹. Vrijednost peroksidnog broja u ispitivanom uzorku ulja konoplje bez dodatka antioksidansa iznosila je 13,12 mmol O₂ kg⁻¹, što nije u skladu s navedenim Pravilnikom⁴². Slične vrijednosti bilježi Žgela¹ čija je vrijednost peroksidnog broja u ulju konoplje iznosila od 4,14 do 10,52 mmol O₂ kg⁻¹. Prema Pravilniku⁴², maksimalno dopuštena vrijednost vlage u hladno prešanom ulju konoplje iznosi 0,40 %, dok je u

Tablica 2 – Prosječne vrijednosti $\pm$ SD slobodnih masnih kiselina, peroksidnog broja, vlage i netopljivih nečistoća u baznom uzorku hladno prešanog ulja konopljeTable 2 – Average values $\pm$ SD of free fatty acids, peroxide value, moisture, and insoluble impurities in the base sample of cold-pressed hemp oil

Parametar Parameter	Ulje konoplje Hemp seed oil
Slobodne masne kiseline / % oleinske Free fatty acids / % oleic acid	2,47 $\pm$ 0,09
Peroksidni broj / mmol O ₂ kg ⁻¹ Peroxide value / mmol O ₂ kg ⁻¹	13,12 $\pm$ 0,17
Vlaga / % Moisture / %	0,09 $\pm$ 0,01
Netopljive nečistoće / % Insoluble impurities / %	1,76 $\pm$ 0,00

ispitivanom uzorku ulja konoplje utvrđeno 0,09 %, što je u skladu s propisom. Slične vrijednosti vlage u ulju konoplje navode *Berović*⁴³ (0,093 %) i *Moslavac i sur.*⁶ (0,093 %). Maksimalno dopuštena vrijednost netopljivih nečistoća (NN) je ograničena *Pravilnikom (Službeni glasnik BiH br. 21/11)*⁴² i iznosi 0,05 %. U ovom radu vrijednost NN u ulju konoplje iznosila je 1,76 %, dok niže vrijednosti u svojim rezultatima za konopljinu ulje navode *Tokić*⁵ (0,51 %), *Berović*⁴³ i *Moslavac i sur.*⁶ (0,083 %).

Rezultati ispitivanja utjecaja dodanog antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja konoplje vidljivi su u tablici 3. Test ubrzane oksidacije tog ulja proveden je s Schaal Oven testom pri 63 °C. Vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) za hladno prešano ulje konoplje ispitivane su bez dodataka i s dodatkom sintetskih antioksidanasa (BHA – butilhidroksianizol, BHT – butilhidroksitoluol i PG – propil galat) u koncentraciji od 0,01 %, kao i prirodnih antioksidanasa (eterična ulja mente, lavande, origana i bosiljka) u koncentraciji od 0,20 %. Mjerenja su provedena u intervalima od 24 do 96 h, a rezultati su prikazani u tablici 3. Dvofaktorijalna analiza varijance pokazala je da je ogledni faktor, odnosno vrijeme uzorkovanja, imao statistički značajan utjecaj na vrijednosti peroksidnog broja u uzorcima hladno prešanog ulja konoplje obogaćenim različitim antioksidansima ($p < 0,05$). Također, vrsta primijenjenog antioksidansa znatno je utjecala na promjene peroksidnog broja ($p < 0,05$). Osim toga, interakcija

između tih faktora pokazala je statistički značajan učinak kod svih ispitivanih uzoraka ($p < 0,05$). Tijekom izvođenja Schaal-Oven testa pri 63 °C u trajanju od četiri dana vrijednost Pbr kod kontrolnog uzorka ulja konoplje znatno je porasla. Početna vrijednost Pbr kod kontrolnog uzorka bez dodatka antioksidansa iznosila je 13,12 mmol O₂ kg⁻¹, dok je nakon 96 h porasla na 122,14 mmol O₂ kg⁻¹. Nakon 24 h, u usporedbi s kontrolnim uzorkom, dodatkom sintetskih antioksidansa, ulje je dobro zaštićeno od oksidacijskog kvarenja. Sintetski antioksidans propil galat (PG) u koncentraciji od 0,01 % pokazao se kao najučinkovitiji u zaštiti ulja, pri čemu je vrijednost peroksidnog broja (Pbr) nakon 24 h iznosila 18,81 mmol O₂ kg⁻¹. Među prirodnim antioksidansima najbolju zaštitu pružilo je eterično ulje origana (0,20 %), s Pbr vrijednošću od 24,38 mmol O₂ kg⁻¹. Nakon 48 h tretmana, u odnosu na kontrolni uzorak, najveća otpornost ulja na oksidacijsko kvarenje ostvarena je dodatkom PG-a (0,01 %), gdje je Pbr iznosio 22,89 mmol O₂ kg⁻¹. Od prirodnih antioksidansa ulje je od oksidativnog kvarenja najbolje štitilo eterično ulje origana (0,20 %), pri čemu je njegova vrijednost peroksidnog broja iznosila 36,63 mmol O₂ kg⁻¹.

Nakon 72 h tretmana, u usporedbi s kontrolnim uzorkom, najučinkovitiju zaštitu ulja osigurao je sintetski antioksidans propil galat (PG) u koncentraciji od 0,01 %, pri čemu je vrijednost peroksidnog broja iznosila 37,25 mmol O₂ kg⁻¹. Najbolji antioksidativni učinak od prirodnih antioksidansa

Tablica 3 – Srednje vrijednosti peroksidnog broja hladno prešanog ulja konoplje izražene kao $\pm$ SD, u različitim vremenskim intervalima, s dodatkom i bez dodatka sintetskih i prirodnih antioksidansa

Table 3 – Mean values of the peroxide value of cold-pressed hemp oil expressed as $\pm$ SD, at different time intervals, with and without the addition of synthetic and natural antioxidants

Uzorak Sample	Udio/% Content/%	Peroksidni broj/mmole O ₂ kg ⁻¹ Peroxide value/mmole O ₂ kg ⁻¹				
		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
Kontrolni uzorak Control sample	–	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	29,00 ^{Db} $\pm$ 0,00	46,29 ^{Fc} $\pm$ 0,35	65,76 ^{Dd} $\pm$ 0,11	122,14 ^{Ae} $\pm$ 0,20
PG PG	0,01	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	18,81 ^{Ab} $\pm$ 0,44	22,89 ^{Ac} $\pm$ 0,16	37,25 ^{Ad} $\pm$ 0,35	45,52 ^{Ae} $\pm$ 0,03
BHA BHA	0,01	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	24,87 ^{Bb} $\pm$ 0,53	35,64 ^{Cc} $\pm$ 0,20	58,96 ^{Dd} $\pm$ 0,06	78,86 ^{Ce} $\pm$ 0,20
BHT BHT	0,01	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	23,26 ^{Bb} $\pm$ 0,37	31,50 ^{Bc} $\pm$ 0,00	48,53 ^{Bd} $\pm$ 0,00	64,25 ^{Be} $\pm$ 0,35
Menta Mint	0,20	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	26,60 ^{Cb} $\pm$ 0,51	39,75 ^{Dc} $\pm$ 0,35	56,03 ^{Cd} $\pm$ 0,13	104,21 ^{Fe} $\pm$ 0,35
Lavanda Lavander	0,20	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	26,50 ^{Cb} $\pm$ 0,00	41,21 ^{Ec} $\pm$ 0,53	64,24 ^{Dd} $\pm$ 0,37	105,72 ^{Fe} $\pm$ 0,39
Origano Oregano	0,20	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	24,38 ^{Bb} $\pm$ 0,17	36,63 ^{Cc} $\pm$ 0,00	65,35 ^{Dd} $\pm$ 0,21	97,26 ^{De} $\pm$ 0,33
Bosiljak Basil	0,20	13,12 ^{Aa} $\pm$ 0,17	32,34 ^{Eb} $\pm$ 0,48	45,30 ^{Fc} $\pm$ 0,28	71,46 ^{Ed} $\pm$ 0,15	109,75 ^{Ce} $\pm$ 0,35

* A-H Različita velika slova u kolonama označavaju statistički značajne razlike u vrijednostima peroksidnog broja između različitih vrsta antioksidansa dodanih ulju konoplje.

** a-e Različita mala slova u redovima označavaju statistički značajne razlike u peroksidnom broju u odnosu na vremenski interval uzorkovanja (0–96 h).

* A-H Different capital letters in columns indicate statistically significant differences in peroxide value between different types of antioxidants added to hemp oil.

** a-e Different lowercase letters in rows indicate statistically significant differences in peroxide value in relation to the sampling time interval (0–96 h).

imalo je eterično ulje mente (0,20 %), s vrijednošću peroksidnog broja od 56,03 mmol O₂ kg⁻¹. Nakon tretmana od 96 h, u usporedbi s kontrolnim uzorkom, dodatkom PG-a (0,01 %) ulje je najbolje očuvano od oksidativnog kvarenja, s vrijednošću peroksidnog broja od 45,52 mmol O₂ kg⁻¹. Od prirodnih antioksidansa najbolju zaštitu od oksidacijskog kvarenja imalo je eterično ulje origana (0,20 %), s vrijednošću od 97,26 mmol O₂ kg⁻¹.

Vrijednosti peroksidnog broja kontrolnog uzorka, kao i uzoraka s dodatkom sintetskih i prirodnih antioksidansa, rasle su s povećanjem vremena tretmana, pri čemu je porast vrijednosti Pbr bio najsporiji kod uzoraka s dodatkom sintetskih antioksidansa. Kod uzoraka s dodatkom sintetskih antioksidansa, porastom vremena izlaganja temperaturi od 63 °C, zabilježen je statistički značajan porast vrijednosti Pbr, pri čemu je najmanji intenzitet rasta evidentiran kod uzorka s dodatkom PG-a, s početnih 13,12 na 45,52 mmol O₂ kg⁻¹, a najviši kod uzorka s dodatkom BHA-a, od 13,12 do 78,86 mmol O₂ kg⁻¹ nakon 96 h tretmana. Kod uzoraka s dodatkom prirodnih antioksidansa, porastom vremena izlaganja temperaturi od 63 °C, zabilježen je statistički značajan porast vrijednosti Pbr, pri čemu je najslabiji porast zabilježen kod uzorka s dodatkom eteričnog ulja origana, s početnih 13,12 na 97,26 mmol O₂ kg⁻¹, dok je najviši porast zabilježen kod uzorka s dodatkom eteričnog ulja bosiljka, od 13,12 mmol O₂ kg⁻¹ do 109,75 mmol O₂ kg⁻¹ nakon 96 h tretmana.

Devčić⁴⁴ je u svojem istraživanju analizirao oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje primjenom Schaal-Oven testa pri temperaturi od 63 °C tijekom 5 h. Kontrolni uzorak je nakon isteka testa pokazao peroksidni broj (Pbr) od 4,28 mmol O₂ kg⁻¹. Kad je u ulje dodana mješavina prirodnih antioksidansa – ekstrakt ružmarina (0,10 %) i ekstrakt zelenog čaja (0,10 %) – zabilježeno je znatno smanjenje vrijednosti Pbr na 2,63 mmol O₂ kg⁻¹, što ukazuje na učinkovitu zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja. Moslavac i sur.⁶ istraživali su utjecaj trajanja mikrovalnog zagrijavanja (10, 20, 30, 40 i 50 min) pri konstantnoj snazi od 300 W, kao i učinak dodatka antioksidansa i sinergista na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja konoplje. Nakon 50 min zagrijavanja kontrolnog uzorka vrijednost peroksidnog broja (Pbr) iznosila je 3,03 mmol O₂ kg⁻¹. Primjena sintetskog antioksidansa BHA (0,01 %) i prirodnog antioksidansa ekstrakta kadulje (0,20 %) nije dovela do stabilizacije ulja, budući da je nakon 50 min mikrovalnog zagrijavanja došlo do povećanja vrijednosti Pbr u odnosu na kontrolu. Nasuprot tome, dodavanje prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina tipa StabilEnhance (0,20 %) smanjilo je vrijednost Pbr tijekom tretmana, koja je nakon 50 min iznosila 1,39 mmol O₂ kg⁻¹. Nadalje, kombinacija ekstrakta ružmarina sa sinergistom limunskom kiselinom (0,01 %) dodatno je poboljšala oksidacijsku stabilnost ulja, pri čemu je nakon 50 min mikrovalnog zagrijavanja vrijednost Pbr pala na 1,19 mmol O₂ kg⁻¹. Vrijednosti peroksidnog broja kod spomenutih istraživanja dosta su niže u odnosu na naše rezultate. Ulje konoplje upotrijebljeno u tom ispitivanju već je pokazivalo znakove oksidacijskih promjena, jer je kupljeno u kasnijoj fazi procesa oksidacije. Ulje konoplje pokazalo je visoku nestabilnost, čija je vrijednost Pbr nakon četiri dana iznosila čak 122,14 mmol O₂ kg⁻¹. Takva nestabilnost uglavnom je posljedica visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina, pri čemu dominiraju poline-

zasićene masne kiseline (79,38 %), dok mononezasićene čine 10,53 %.

4. Zaključak

U ispitivanom uzorku hladno prešanog ulja konoplje ukupan udio zasićenih masnih kiselina (SFA) iznosio je 10,07 %, dok je ukupan udio nezasićenih masnih kiselina (UFA) iznosio 89,91 %. Vrijednost izražena preko omjera PUFA/SFA kiselina u ulju konoplje iznosila je 7,88, te se na osnovi navedenog rezultata ulje konoplje može deklarirati kao proizvod visoke nutritivne vrijednosti. Vrijednost omjera ω-6/ω-3 u ispitivanom uzorku ulja konoplje iznosila je 2,85. Na temelju tog rezultata može se zaključiti da vrijednost odgovara zdravstvenim preporukama za omjer ω-6/ω-3 masnih kiselina. Na osnovi vrijednosti AI (0,07), TI (0,10) i HH (13,94), usporedbom ulja konoplje s drugim ispitivanim uzorcima (uljem koštica grožđa, uljem suncokreta, maslinovim uljem, kokosovom masti), utvrđeno je da je ulje konoplje bilo nutritivno vrijednije, dok je ulje sikačice pokazalo veću nutritivnu vrijednost u odnosu na ulje konoplje. Usporedbom dviju skupina antioksidansa (prirodnih i sintetskih) utvrđeno je da su sintetski antioksidansi pokazali bolju zaštitu konopljinog ulja od oksidacijskog kvarenja. Najbolju zaštitu unutar te skupine antioksidansa pružio je PG, pri čemu je vrijednost peroksidnog broja (Pbr) nakon 96 h tretmana iznosila 45,52 mmol O₂ kg⁻¹. Od prirodnih antioksidansa najučinkovitije je bilo eterično ulje origana s vrijednošću od 97,26 mmol O₂ kg⁻¹ nakon 96 h tretmana. Sumirajući rezultate, najnižu vrijednost Pbr i najbolju zaštitu konopljinog ulja od oksidacijskog kvarenja dao je sintetski antioksidans PG. Provedeno istraživanje daje informacije o kvaliteti i oksidacijskoj stabilnosti hladno prešanog ulja konoplje dostupnog na tržištu Bosne i Hercegovine te otvara mogućnost za buduća istraživanja.

Literatura References

1. M. Žgela, Analiza tehničko-tehnoloških parametara sjemena, ulja i pogače konoplje sa hrvatskog tržišta, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska, 2017.
2. E. Dimić, Kontrola kvaliteta hladno presovanih ulja, Acta Period. Technol. **31** (2000) 165-174.
3. E. Dimić, R. Romanić, V. Vujazinić, Essential fatty acids, nutritive value and oxidative stability of cold pressed hempseed (*Cannabis sativa* L.) oil from different varieties, Acta Alimentaria **38** (2008) 229–236, doi: <https://doi.org/10.1556/aalim.2008.0035>.
4. M. Siol, N. Chofuj, D. Manko-Jurkowska, J. Bryś, Assessment of the Stability and Nutritional Quality of Hemp Oil and Pumpkin Seed Oil Blends, Foods **13** (2024) 3813, doi: <https://doi.org/10.3390/foods13233813>.
5. M. Tokić, Utjecaj antioksidansa i sinergista na održivost konopljinog ulja, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, Hrvatska, 2019.
6. T. Moslavac, S. Jokić, D. Šubarić, L. Kelnerić, N. Berović, Utjecaj prešanja i mikrovalnog zagrijavanja na proizvodnju i održivost ulja konoplje sorte *Finola*, Glasnik Zaštite Bilja **42**

- (4) (2019) 56–67, doi: <https://doi.org/10.31727/gzb.42.4.8>.
7. J. Petrić, Utjecaj vrste pužnice i parametara prešanja sjemenke konoplje sorte *Santhica* 70 na iskorištenje ulja i stabilizacija s antioksidansima i sinergistima, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, Hrvatska, 2023.
8. T. Bouayoun, H. Stambouli, Y. Ez Zoubi, A. El Bouri, A. Farah, M. Tabyaoui, Hemp seed oil: Chemical characterization of three non-drug varieties cultivated in Morocco, *J. Appl. Biol. Biotechnol.* **6** (05) (2018) 37–41, doi: <https://doi.org/10.7324/JABB.2018.60506>.
9. B. B. Rabrenović, V. B. Vujasinović, Tehnologija biljnih ulja i masti. Univerzitet u Beogradu-Poljoprivredni fakultet, Srbija, 2021.
10. R. Loganathan, A. H. Ahmad Tarmizi, S. R. Vethakkan, K. T. Teng, A review on lipid oxidation in edible oils, *Malay. J. Anal. Sci.* **26** (6) (2022) 1378–1393, doi: <https://doi.org/10.3390/foods13233813>.
11. T. Moslavac, K. Volmut, A. Perl Pirički, Đ. Benčić, Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s rancimat metodom i oven testom, *Glasnik zaštite bilja* **33** (4) (2010) 74–82.
12. M. Piskač, Proizvodnja konopljinog ulja, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, Hrvatska, 2016.
13. M. L. Martínez, M. C. Penci, V. Ixtaina, P. D. Ribotta, D. Maestri, Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions, *LWT Food Sci. Technol.* **51** (1) (2013) 44–50, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.10.021>.
14. A. Bakarić, Hemijski sastav eteričnog ulja sjemenki *Cannabis sativa* L., Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Hemijsko-tehnološki fakultet, Split, Hrvatska, 2021.
15. B. Fatih, K. Madani, M. Chibane, P. Duez, Chemical Composition and Biological Activities of *Mentha* Species, *InTech* **3** (2017) 47–79, doi: <https://doi.org/10.5772/67291>.
16. D. Miličević, Lavanda (*Lavandula spica* L.) – morfološka obilježja, uzgoj i upotreba, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Osijek, Hrvatska, 2019.
17. B. Teixeira, A. Marques, C. Ramos, C. Serrano, O. Matos, N. R. Neng, J. M. F. Nogueira, J. A. Saraiva, M. L. Nunes, Chemical composition and bioactivity of different oregano (*Origanum vulgare*) extracts and essential oil, *J. Sci. Food Agric.* **93** (11) (2013) 2707–2714, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6089>.
18. C. C. Arcila-Lozano, G. Loarca-Pina, S. Lecona-Urbe, E. M. Gonzalez, Oregano: properties, composition and biological activity, *Arch. Latinoam. Nutr.* **54** (1) (2004): 100–111.
19. I. Šilješ, Đ. Grozdanić, I. Grgesina, Poznavanje, uzgoj i prerađivanja ljekovitog bilja. Školska knjiga, Hrvatska, 1992.
20. M. Ergović Ravančić, V. Obradović, S. Škrabal, H. Marčetić, M. Kolarić, D. Stokić, Praćenje održivosti biljnog ulja s dodatkom prirodnih i sintetskih antioksidanasa, In Proceedings of 6th International Conference “Vallis Aurea” focus on research and innovation, 2018., str. 93–101.
21. T. Moslavac, K. Volmut, Đ. Benčić, Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom antioksidansa, *Glasnik zaštite bilja* **32** (6) (2009) 136–145.
22. F. Shahidi, Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects, Wiley-Interscience publication, Vol. **1**, 2005., str. 269–513.
23. S. Čorbo, Tehnologija ulja i masti, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, BiH, 2008.
24. R. D. C. A. Guimarães, M. L. R. Macedo, C. L. Munhoz, W. Filu, L. H. Viana, V. T. Nozaki, P. A. Hiane, Sesame and flaxseed oil: nutritional quality and effects on serum lipids and glucose in rats, *Food Sci. Technol.* **33** (1) (2013) 209–217, doi: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612013000100030>.
25. ISO 660, International standard of animal and vegetable oils and fats: Determination of acid value and of acidity, Geneva, Switzerland (2020).
26. ISO 3960, International standard of animal and vegetable oils and fats: Determination of peroxide value, Geneva, Switzerland (2017).
27. ISO 662, International standard of animal and vegetable oils and fats: Determination of moisture and volatile matter content, Geneva, Switzerland (2016).
28. ISO 663, International standard of animal and vegetable oils and fats: Determination of insoluble impurities content, Geneva, Switzerland (2017).
29. ISO 8571, International standard of animal and vegetable oils and fats: OSSI Application layer protocol for file transfer, access, and management, Geneva, Switzerland (1988).
30. J. Pokorný, S. Dobiasova, J. Davidek, Repeatability of the determination of oxidative stability of vegetable oils using the Schaal oven test, *Scientific papers of the Prague Institute of chemical technology*, Vol. **58**, 1985., str. 163–173,
31. Ø. Hammer, D. A. T. Harper, P. D. Ryan, PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis, *Palaeontol. Electron.* **4** (1) (2001) 1–9.
32. D. Škevin, M. Pospíšil, M. Obradović, K. Kraljić, J. Brckan, M. Katić, Utjecaj postupka kondicioniranja na oksidacijsku stabilnost nerafiniranih ulja konoplje, Proceedings of the 50th Croatian and 10th International Symposium on Agriculture, 2016., str. 319–323.
33. Z. Ustun-Argon, Phenolic compounds, antioxidant activity and fatty acid compositions of commercial cold pressed hemp seed (*Cannabis Sativa* L.) oils from Turkey, *Int. J. Sci. Eng. Res.* **10** (4) (2019) 166–171.
34. M. Petrović, Ž. Debeljak, N. Kezić, P. Džidara, Relationship between cannabinoids content and composition of fatty acids in hempseed oils, *Food Chem.* **170** (2015) 218–225, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.039>.
35. I. Đuričić, M. Jović, V. Todorović, S. Šobajić, Analysis of fatty acid composition in edible oils by gas chromatography, *Hrana i ishrana* **60** (1) (2019) 24–29, doi: <https://doi.org/10.5937/Hralsh1901024D>.
36. M. Kiralan, V. Gül, Ş. M. Kara, Fatty acid composition of hempseed oils from different locations in Turkey, *Span. J. Agric. Res.* **8** (2) (2010) 385–390, doi: <https://doi.org/10.5424/sjar/2010082-1220>.
37. T. D. Parker, D. A. Adams, K. Zhou, M. Harris, L. Yu, Fatty Acid Composition and Oxidative Stability of Cold-pressed Edible Seed Oils, *J. Food Sci.* **68** (4) (2003) 1240–1243, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09632.x>.
38. UK Department of Health, Nutritional aspects of cardiovascular disease. Report on Health and Social Subjects No. 46. Her Majesty's Stationery Office, London, 1994.
39. C. Da Porto, D. Decorti, A. Natolino, Potential Oil Yield, Fatty Acid Composition, and Oxidation Stability of the Hempseed Oil from Four *Cannabis sativa* L. Cultivars, *J. Diet. Suppl.* **12** (1) (2015) 1–10, doi: <https://doi.org/10.3109/19390211.2014.887601>.
40. S. Yurchenko, A. Sats, V. Tatar, T. Kaart, H. Mootse, I. Joudu, Fatty acid profile of milk from Saanen and Swedish Landrace goats, *Food Chem.* **254** (2018) 326–332, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.041>.

41. J. Chen, H. Liu, Nutritional indices for assessing fatty acids: A mini-review, *Int. J. Mol. Sci.* **21** (16) (2020) 5695, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms21165695>.
42. Pravilnik o biljnim uljima, jestivim biljnim mastima i majonezama (Službeni glasnik BiH, br. 21/11).
43. N. Berović, Proizvodnja ulja konoplje sorte Finola sa puž-
nom prešom, Diplomski rad, Veleučilište u Požegi, Požega, Hrvatska, 2019.
44. A. Devčić, Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog konopljinog ulja s dodatkom antioksidanasa i sinergista, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, Hrvatska, 2016.

SUMMARY

Determination of the Quality and Oxidative Stability of Cold-pressed Hemp Oil

Almedina Dragolj,^{a*} Selma Čorbo,^a Jasmin Grahić,^a Biljana Rabrenović,^b
Lazar Pejić,^b and Munevera Begić^a

This study aimed to determine the quality and oxidative stability of cold-pressed hemp oil. The following parameters were analysed in the base sample of cold-pressed hemp oil: fatty acid composition, nutritional indices, free fatty acid content, peroxide value, moisture content, and insoluble impurities. The results showed that unsaturated fatty acids (UFA) (89.91 %) predominated over saturated fatty acids (SFA) (10.07 %) in the examined sample.

The values of the atherogenic index (AI), thrombogenic index (TI), and hypocholesterolemic/hypercholesterolemic ratio (HH) were 0.07, 0.10, and 13.94, respectively. The influence of a temperature of 63 °C on oxidative stability, specifically on the intensity of primary oxidation, was monitored using the Schaal-Oven test over a period of up to 96 h. In addition, the effects of natural antioxidants – essential oils of mint, lavender, oregano, and basil (0.20 %) – as well as synthetic antioxidants (butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene, and propyl gallate, 0.01 %) were examined in relation to the oxidative stability of cold-pressed hemp oil. The peroxide value of hemp oil samples, both with and without added antioxidants, increased with prolonged heating. After 96 h of treatment at elevated temperatures, samples containing synthetic and natural antioxidants exhibited lower peroxide values compared with the control sample, indicating their protective effect against oxidative deterioration, to varying degrees depending on the type of antioxidant. Among the synthetic antioxidants, propyl gallate most effectively preserved hemp oil from spoilage (45.52 mmol O₂ kg⁻¹). Among the group of natural antioxidants, oregano essential oil showed the highest antioxidant activity (97.26 mmol O₂ kg⁻¹).

Keywords

Hemp, cold-pressed oil, quality, spoilage, natural and synthetic antioxidants

^a University of Sarajevo, Faculty of Agriculture and Food Sciences, Zmaja od Bosne 8, 71 000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

^b University of Belgrade, Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, 11 080 Belgrade – Zemun, Serbia

Original scientific paper

Received September 5, 2025

Accepted November 9, 2025