

Сања Костадиновиќ Величковска

ЕКСТРАКЦИЈА НА РАСТИТЕЛНИ МАСЛА



Штип, 2021

Сања Костадиновиќ Величковска

ЕКСТРАКЦИЈА НА РАСТИТЕЛНИ МАСЛА

Автор:

Вонр. проф. д-р Сања Костадиновиќ Величковска

**ЭКСТРАКЦИЈА НА РАСТИТЕЛНИ МАСЛА
(рецензиран учебник)**

Рецензенти:

Вонр. проф. д-р. Киро Мојсов
Вонр. проф. д-р. Дарко Андроников

Лектор:

Вон. Проф. д-р. Ранко Младеноски

Уредник:

Сања Костадиновиќ Величковска

Техничко уредување

Сања Костадиновиќ Величковска

Издавач:

Универзитет „Гоце Делчев“ – Штип

Објавено во е-библиотека:

<https://e-lib.ugd.edu.mk>

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека „Св. Климент Охридски“, Скопје

665.32/.33:66.061(075.8)

КОСТАДИНОВИЌ Величковска, Сања
Екстракција на растителни масла [Електронски извор]/
Сања Костадиновиќ Величковска. – Штип:
Универзитет „Гоце Делчев“, Технолошко-технички факултет, 2021

Начин на пристап (URL): <https://e-lib.ugd.edu.mk/1013>. - Текст во PDF формат,
содржи 155 стр., илустр. – Наслов преземен од екранот.-
Опис на изворот на ден 16.11.2021.

ISBN 978-608-244-836-7

а) Растителни масла -- Екстракција -- Вискошколски учебници
COBISS.MK-ID 55528709

УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП

ТЕХНИЧКО-ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



Вонр. проф. д-р Сања Костадиновиќ Величковска

ЕКСТРАКЦИЈА НА РАСТИТЕЛНИ МАСЛА

Штип, 2021

ПРЕДГОВОР

Ракописот содржи **дванаесет** поглавја во кои подробно се елаборирани најважните *растителни масла во исхраната* како и начините на *екстракција на растителни масла*. Во овој учебник детално е објаснета постапката на добивање, контрола на квалитет и нутритивни својства на растителни масла од група на олеинска киселина, еруична киселина, хидрокси киселини и линолеинска киселина во **првите шест поглавја** од овој учебник. Посебно внимание е посветено на неглицеридни компоненти во растителните масла во **седмото поглавје**. Постапката за екстракција на терпенските (есенцијални) масла е објаснета во **осмото поглавје**, додека за нутритивните вредности на најчесто употребуваните ладно-цедени масла во исхраната се дискутира во **деветото поглавје**. За најчесто употребуваните техники за екстракција и контрола на квалитет на растителни масла се дискутира во **десеттото поглавје**. Исто така, во овој ракопис додадени се и две практични вежби во **единаесеттото** поглавје и тоа: *одредување на квалитет на зачините ким и спеарминт* и *контрола на квалитет на зачините ким, цинамон, каранфилче, кумин и анасон*. Последното, **дванесетто**, поглавје се однесува на стандардните ИСО методи за одредување на квалитет на растителни масла. Овој учебник е наменет за студентите на Технолошко-техничкиот факултет, отсек Прехранбена технологија, со фонд на часови 2+1+1.

Во **првото поглавје** од овој учебник дефинирани се поимите за заситени и незаситени масни киселини, витамини растворливи во масти и масла, нивни структурни формули и нутритивни вредности.

Во **второто поглавје** од учебникот објаснети се видови на екстрактори како и 9 постапки за екстракција на растителни масла и тоа: екстракција со растворувач, течнотечна екстракција, екстракција по Соклет, забрзана екстракција со растворувач, цврсто-фазна екстракција, екстракција со суперкритични флуиди, микробранова екстракција, ултразвучна екстракција и дестилација на растителни масла.

Во **третото поглавје** од овој учебник објаснети се начинот на селекција на суровина, екстракција и контрола на квалитет на најчесто конзумирани масла од групата на олеинска киселина: маслиново и сончогледово масло.

Четвртото поглавје ги содржи најважните информации за добивање на масла од група на еруична киселина со посебен акцент на најконзумираното масло од ова група-масло од маслодајна репа.

Квалитетот и безбедноста на ричинусовото масло се објаснети во **петтото поглавје** од овој учебник како најзначаен претставник на масла од групата на хидрокси киселини. За лековитите својства и фармаколошката активност на ова масло се дискутира во однос на неговите квалитативни и квантитативни карактеристики.

За суровините за добивање на сончогледово масло со висока содржина на линолеинска киселина и масло од тиква посебно се дискутира во **шестото поглавје** од учебникот. Посебно внимание е посветено на таксономијата и економското значење на маслената тиква како суровина за добивање на масло од тиква. Понатаму, во ова поглавје се дискутира за квалитетот на органското масло од соја и маслото од соја добиено од генетски модифицирани сорти на соја.

Неглицеридните компоненти од растителни масла се разгледуваат во **седмото** поглавје од овој учебник со посебен акцент на токофероли и токотриеноли, односно витамин-Е-активните компоненти.

За екстракцијата и квалитетот на есенцијалните (терпенски) масла се дискутира во **осмото** поглавје на овој учебник. Посебно е објаснета екстракцијата на масло од канабис како и „enfleurage” техника за добивање на висококвалитетни терпенски масла.

Нутритивните вредности на најчесто употребувани ладно-цедени масла во исхраната се разгледуваат во **деветтото** поглавје како и нивниот ефект врз здравјето на консументите.

За најчесто употребуваните хроматографски техники за определување на квалитетот на растителните масла се дискутира во **десеттото** поглавје со посебен акцент на хроматографија со колона, гасна и течна хроматографија.

Единаесеттото поглавје содржи две лабораториски вежби за одредување на квалитетот на зачините ким и спеарминт и контрола на квалитетот на зачините ким, цинамон, каранфилче, кумин и анасон.

Дванаесеттото поглавје претставува преглед на сите стандардизирани ИСО методи за определување на најважните параметри за физичко-хемискиот квалитет на растителните масла, како што се киселински и пероксиден број, јоден и сапунификациски број, ранцимат тест за забрзана оксидација, густина и индекс на рефракција.

СОДРЖИНА

1. Липиди во храна	
1.1. Масни киселини.....	10
1.2. Витамини растворливи во масла.....	19
2. Екстракција на растителни масла.....	21
2.1. Општа постапка за добивање на растителни масла.....	21
2.2. Методи на екстракција и нивна примена во производство на масла.....	27
2.2.1. Екстрактори во индустријата за добивање растителни масла.....	28
2.2.2. Екстракција со растворувач.....	33
2.2.3. Течно-течна екстракција.....	38
2.2.4. Екстракција по Сокслет.....	39
2.2.5. Забрзана екстракција со растворувач.....	41
2.2.6. Цврсто-фазна екстракција.....	41
2.2.7. Екстракција со суперкритични флуиди.....	43
2.2.8. Микробранова екстракција.....	45
2.2.9. Ултразвучна екстракција.....	46
3. Масла од групата на олеинска киселина.....	48
3.1. Маслиново масло.....	48
4. Масла од групата на еруична киселина.....	53
4.1. Масло од маслодајна репка (<i>Braasica campestris L., Brassica napua L.</i>)	
5. Масло од групата на хидрокси киселини.....	55
5.1. Ричинусово масло (<i>Ricinus communia L.</i>)	
6. Масло од групата на линолеинска киселина.....	57
6.1. Суровина за добивање на сончогледово масло (<i>Heliantus annus L.</i>).....	57
6.2. Морфолошки својства на сончогледот.....	57
6.3. Хемиски својства на сончогледот и масло од сончоглед.....	57
6.4. Суровина за добивање на масло од тиква (<i>Cucubita Pepo L.</i>).....	61
6.5. Таксономија и економско значење на маслената тиква.....	63
6.6. Главни компоненти на маслото од семки од тиква.....	69
6.7. Сензорски карактеристики на ладно цедено масло од тиква.....	71
6.8. Масло од соја (<i>Glyaine hispida L., Soja maxima L.</i>).....	74
7. Неглицеридни компоненти на растителните масла.....	79
7.1. Токофероли и токотриеноли.....	79
8. Есенцијални (терпенски) масла.....	82
8.1. Терпени.....	82
8.2. Фенилпропаноиди.....	85
8.3. Екстракција на масло од канабис (<i>Canabis sativa L., Canabis indica L. и Canabis ruderalis L.</i>).....	85
8.4. Добивање на етерични масла со „enfleurage“ техника.....	96

9. Нутритивни вредности на најчесто употребувани ладно-цедени масла во исхраната на луѓето.....	97
10. Техники за одредување на квалитет на масла.....	103
10.1. Хроматографија.....	103
10.1.1. Хроматографија со колона (колонска хроматографија).....	103
10.1.2. Високоефикасна течна хроматографија.....	113
10.1.3. Гасна хроматографија.....	117
11. Практични вежби.....	128
11.1. Вежба бр. 1. Определување на квалитет на масло од ким и спеарминт.....	128
11.2. Вежба бр. 2. Контрола на квалитет на масло од ким, цинамон, каранфилче, кумин и анасон.....	131
12. Методи за контрола на квалитет на ладно-цедени масла.....	136
13. Библиографија.....	150

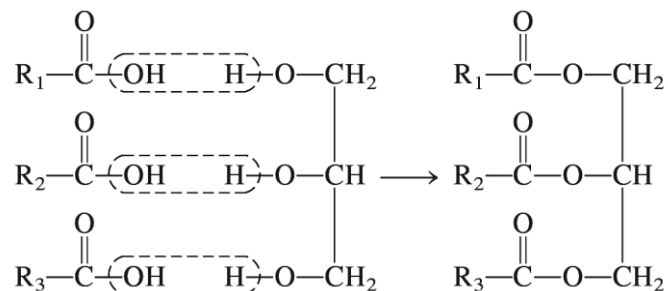
1. Липиди во храна

Мастите и маслата спаѓаат во групата на липиди – органски соединенија кои не се раствораат во вода, но се раствораат во неполарни растворувачи.

Според хемискиот состав, мастите и маслата се дефинираат како **естри на виши масни киселини и трихидроксилен алкохол глицерол**.

Во нормалната исхрана на човекот од 25 % до 50 % од вкупните калории се пресметани преку конзумирање на масти и масла. Овие супстанции имаат најголема калорична вредност од целокупната исхрана. Кога ќе се разложат метаболички, мастите даваат околу 9,5 kcal на енергија по грам. Јаглехидратите и протеините по грам даваат околу половина од ова количество на енергија. Поради тоа, животните ја депонираат маснотијата како резерва на енергија во случај на недостаток на храна. Се разбира, тие тоа го постигнуваат само кога енергетскиот внес преку храната е поголем од нивната потрошувачка. Во случај на глад, метаболизмот ги користи овие резерви како енергија потребна за одржување во живот. Сепак, некои масти се потребни во телото на животните и луѓето како изолација на некои витални органи.

Составот на мастите и маслата за првпат бил испитуван во периодот од 1810 до 1820 година од францускиот хемичар Шеврел (Chevreul). Тој открил дека кога мастите и маслата хидролизираат, тогаш тие даваат неколку видови на „масни киселини“ и трихидроксилен алкохол *глицерол*. Па така, тој заклучил дека мастите и маслата се естри на глицерол и се наречени **глицериди** или **ацилглицероли**. Бидејќи глицеролот има три хидроксилни групи, може да постојат -моно-, -ди и -триглицериди. Мастите и маслата се доминантно триглицериди (триацилглицероли) со хемиска структура прикажана подолу (слика 1.1.):



3 масни киселини + глицерол = триглицерид

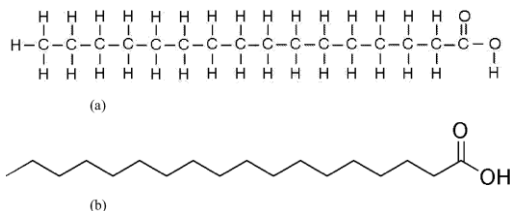
Слика 1.1. Структура на триглицерид

1.1. Масни киселини

Масните киселини претставуваат линеарни молекули изградени од 10 до 20 јаглородни атоми и карбоксилна група –COOH како функционална група. Масните

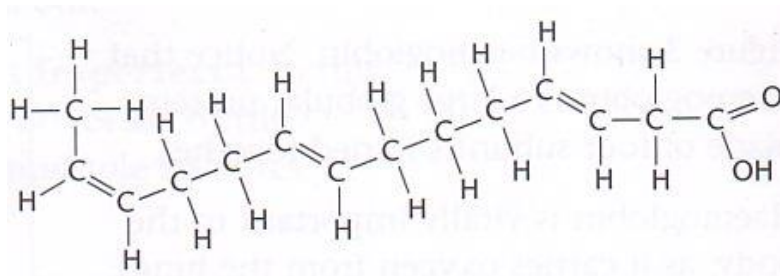
киселини секогаш, без исклучок, се состојат од парен број на јаглеродни атоми поврзани со единечни или со двојни врски.

Доколку во структурата на масната киселина е застапена само единечна врска станува збор за **заситена** масна киселина. На сликата подолу е прикажана хемиска структура на заситена масна киселина.



Слика 1.2. Хемиска структура на заситена масна киселина

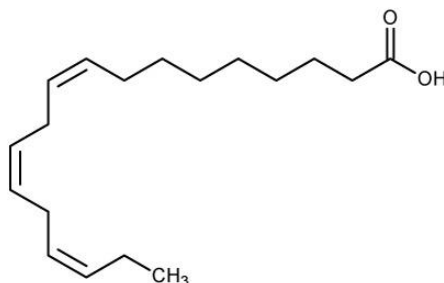
Доколку во структурата на масната киселина, освен единечна, има и една или повеќе двојни врски, тогаш станува збор за **незаситена** киселина. На сликата 2.16. подолу е прикажана хемиска структура на незаситена масна киселина.



Слика 1.3. Хемиска структура на незаситена масна киселина

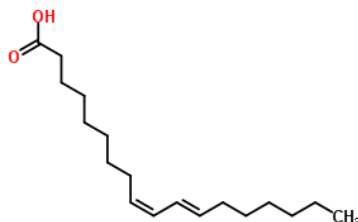
Во зависност од бројот на двојните врски во молекулата на една незаситена масна киселина постојат повеќе видови на незаситени масни киселини и тоа омега-3, омега-6, омега-7 и омега-9 масни киселини:

- **Омега-3** масни киселини (ω -3) имаат структура со двојна врска се наоѓа на третиот јаглероден атом од крајот на јаглеродниот синџир. Типичен пример на омега-3 масна киселина е α -линоленска киселина.



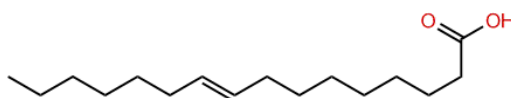
Слика 1.4. Хемиска структура на α -линоленска киселина (АЛА)

- **Омега 6** масни киселини (ω -6) во чија структура двојната врска се наоѓа на шестиот јаглероден атом од крајот на јаглеродниот синџир. Типичен пример на омега-6 масна киселина е линолеинската киселина.



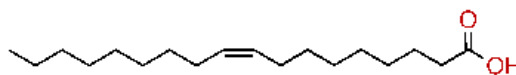
Слика 1.5. Хемиска структура на линолеинска киселина

- **Омега 7** масни киселини (ω -7) во чија структура двојната врска се наоѓа на деветтиот јаглероден атом од крајот на јаглеродниот синџир. Типичен пример на омега-7 масна киселина е палмитолеинската киселина.



Слика 1.6. Хемиска структура на палмитолеинска киселина

- **Омега 9** масни киселини (ω -9) во чија структура двојната врска се наоѓа на деветтиот јаглероден атом од крајот на јаглеродниот синџир. Типичен пример на омега-6 масна киселина е олеинската киселина.



Слика 1.7. Хемиска структура на олеинска киселина

Некои масни киселини, како на пример α -линолеинската киселина и линолеинската киселина, не може да се синтетизираат во човековото тело и мора да се внесат преку храната, па таквите масни киселини уште се познати и како **есенцијални масни киселини**.

Според бројот на двојните врски, незаситените масни киселини може да бидат мононезаситени и полинезаситени масни киселини. Доколку во структурата на масната киселина има само една двојна врска (како, на пример, олеинската киселина) станува збор за **мононезаситена масна киселина**. Доколку во структурата на масната киселина има повеќе од една двојна врска (како, на пример, α -линолеинската киселина) тогаш станува збор за **полинезаситена масна киселина**.

Во табела 1.1. подолу дадени се примери на некои најзастапени масни киселини и бројот на јаглеродните атоми што го содржат во својата структура.

Табела 1.1. Најзастапени масни киселини

ТАБЕЛА 1. Најзастапени масни киселини

C ₁₂ киселини	Лауринска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
C ₁₄ киселини	Миристинска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
C ₁₆ киселини	Палмитинска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
C ₁₈ киселини	Палмитолеинска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH—CH ₂ (CH ₂) ₆ COOH
	Стеаринска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
	Олеинска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH—CH ₂ (CH ₂) ₆ COOH
	Линиленска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CH—CH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COOH
	Линолеинска киселина	CH ₃ CH ₂ (CH=CH—CH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COOH
	Рицинолеинска киселина	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Како што спомнавме на почетокот на ова поглавје, најголем дел од мастите и маслата се естри на глицерол и нивните разлики настануваат како резултат на разликите во масните киселини со кои глицеролот може да се комбинира. Најзастапените масни киселини имаат 12, 14, 16 и 18 јаглеродни атоми, иако постојат и масни киселини кои имаат помалку и повеќе јаглеродни атоми од погоре наведените, *но се помалку застапени во мастите и во маслата*. Најзастапените масни киселини се наведени во табела 2.1 заедно со нивната структура. Како што можете да забележите, овие киселини може да бидат заситени и незаситени. Заситените киселини се во цврста агрегатна состојба, додека незаситените масни киселини се најчесто течности. Дополнителни услови, исто така, може да одредат дали станува збор за маст или за масло. Мастите се изградени од заситени масни киселини, додека маслата се изградени така што во својата структура имаат повеќе двојни врски. Со други зборови, незаситените масла имаат пониска температура на топење. Мастите (тврди) најчесто се добиваат од животни, додека маслата (течни) најчесто се добиваат од растенија. Според тоа, растителните масла имаат повисок степен на незаситеност.

Во мастите и маслата се најдени околу 20 до 30 масни киселини, но не е реткост едно масло да биде составено од максимум 10 до 12 масни киселини. Најчесто овие масни киселини се сврзани во молекули на триглицериди и хемичарот не може да идентификува ништо повеќе од просечниот состав на маста или на маслото. Просечниот состав на масните киселини во маст или во масло е даден во табела 1.2. Како што е означено, сите вредности во табелата може да варираат во проценти во зависност од тоа од кое растение е добиено маслото или од кое животно (и како тоа е хрането) е добиена маста. **Така, најверојатно е точно тврдењето дека**

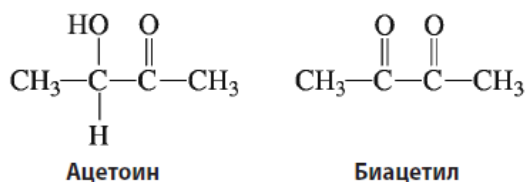
свињите и говедата што се хранети со пченка имаат подобар вкус отколку оние што се хранети со друга храна.

Растителните масти и масла најчесто се наоѓаат во овошја, зеленчуци и семиња и тие најчесто се добиваат со три методи. Со првиот метод, **ладно цедење**, соодветниот дел од претходно сушеното растение се притиска со преса под хидрауличен притисок за да може да се исцеди маслото.

продукт (**со мек вкус**). Методот на топло цедење дава поголем принос, но и повеќе непосакувани конституенти (**поостар мирис и арома**). Третиот метод е метод на **екстракција со растворувач**. Екстракцијата со растворувач дава највисок принос и сега постапката е регулирана за да се добие помек вкус на масла со висок квалитет.

Животинските масти најчесто се добиваат со топење на маста, што подразбира готвење на месото од животното на висока температура за да се издвои маста од ткивото. Дополнителен метод е ставање на масното месо во зовриена вода. Маста плива на површината и лесно се отстранува. Најупотребувани масти се лојот од свињи и лојот од говеда и тие може да бидат приготвени на кој било од двата начина.

Многу триглицеридни масти и масла се употребуваат за готвење. Ги користиме за пржење на месото или на друга храна и за мачкање на сендвичите. Речиси сите комерцијални масти и масла за готвење, освен маста, се добиваат од растенија. Растителните масла се течности на собна температура. Доколку двојната врска во растителното масло се хидрогенизира, крајниот продукт станува цврст. При производство на комерцијални масти за готвење (Crisco, Spry, Fluffo итн.), производителите хидрогенизираат течно растително масло сè додека не се постигне соодветен степен на конзистенција. Ова овозможува продуктот сè уште да има висок степен на незаситеност (да останат двојни врски). Истата техника се користи за производство на маргарин. „*Полинезаситениот*“ олеомаргарин се добива со делумна хидрогенизација на маслата од пченка, семе од памук, кикирики и зрна од соја. Крајниот продукт има жолта боја (β -каротин) кој се додава за да се направи да наликува на путер. Потоа се додава млекото со околу 15 % волумен и се меша за да се добие крајна емулзија. Исто така, најчесто се додаваат витамините А и Д. Бидејќи крајниот продукт е без вкус (пробајте го Crisco) најчесто се додаваат сол, ацетоин и биацетил (слика 2.21). Последните две состојки го имитираат вкусот на путерот.

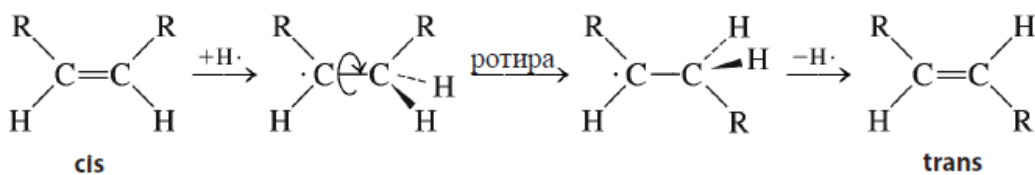


Слика 1.8. Хемиски структури на ацетоин и биацетал

Многу производители на маргарин го рекламираат својот продукт дека содржи многу незаситени масни киселини. Животинските масти најчесто имаат помалку незаситени масни киселини и тие се избегнуваат во исхраната на луѓето кои имаат зголемен холестерол во крвта. Овие пациенти имаат проблеми со метаболизмот на заситени масни киселини и затоа треба да ги избегнуваат за да не им се таложи холестеролот на ѕидовите на артериите. Вакво нешто може да предизвика висок крвен притисок и проблеми со срцето. Луѓето кои внимаваат на својата исхрана избегнуваат да консумираат големо количество на заситени масни киселини и се стремат да им објаснат на другите дека консумирање на заситени масни киселини може да предизвика болести на срцето. Луѓето кои се доволно свесни за своите животни навики се стремат да го ограничат внесот на мастите со внес на незаситени масни

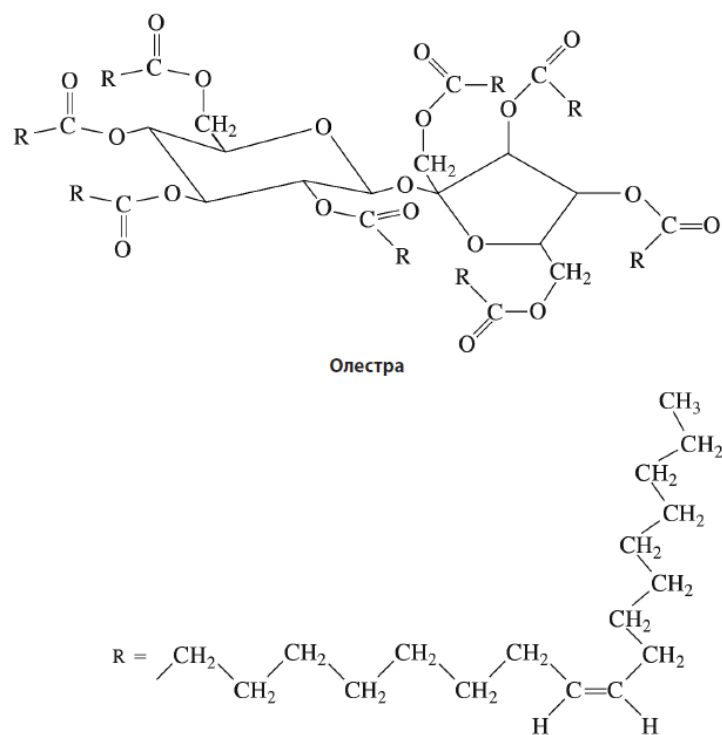
киселини и за секоја храна што ја конзумираат сакаат да знаат од етикетата каков е нејзиниот состав.

За жал, сите незаситени масни киселини не се здрави за исхрана. Кога конзумираме хидрогенизирани масти, го зголемуваме внесот на **trans-масни киселини**. Овие киселини кои се изомери на *cis*-масни киселини може да предизвикаат срцеви заболувања, карцином и дијабетес. Најсилните докази дека *trans*-масните киселини предизвикуваат сериозни заболувања кај луѓето се доказите за коронарни срцеви заболувања. Внесувањето на *trans*-масните киселини го зголемува нивото на холестеролот во крвта, односно липопротеините со мала густина (ЛДЛ или „лош холестерол“) во однос на липопротеините со голема густина (ХДЛ или „добар холестерол“). *Trans*-масните киселини предизвикуваат штетни ефекти на срцето кои се слични со оние кои ги предизвикуваат заситените масни киселини. *Trans*-масните киселини не се јавуваат во значителни количество во природата. Тие, всушност, се јавуваат при делумна хидрогенизација на растителни масла за да се произведе маргарин или за да се стврднат маслата. Во мал процент од **cis-масни киселини** што се хидрогенизираат во јаглеродниот синџир се додава само еден јаглероден атом. Овој процес формира интермедиерен слободен радикал кој може да ја ротира својата конформација за 180 степени пред да го ослободи водородниот атом кој е вишок повторно назад во реакциониот медиум. Крајниот резултат е изомеризација на двојната врска (слика 2.22).



Слика 1.9. Преминување на масни киселини од „цис“ во „транс“ форма

Земајќи го предвид здравјето и исхраната на луѓето, прехранбените хемичари и технолози развиваат **замени за маст**. Целта е да се пронајдат супстанции кои имаат вкус и текстура како масните, но да немаат штетни ефекти врз кардиоваскуларниот систем. Еден продукт кој е развиен за некои видови на брза храна е **олестра** (името е добиено од трговското име олеан од компанијата „Проктер и Гембл“). Олестрата не е ацилглицерол и се распаѓа на молекула сахароза која е супституирана на остатокот од долгиот синџир од масна киселина (слика 1.10). Таа е **полиестер** и човечкиот организам не е способен да ја нападне и да ја катализира со разложување на помали молекули. Бидејќи ензимскиот систем на човекот не може да ја разложи оваа молекула, таа и не содржи значителна калорична вредност. Понатаму, таа е стабилна на топлина и е погодна за пржење и за термичко обработување на храната. За жал, кај некои поединци нејзиното конзумирање може да предизвика штетни и непријатни нус-ефекти. Употребата на олестрата може да ја намали апсорпцијата на витамините А, Д, Е и К во човековиот организам.



Слика 1.10. Хемиска структура на олестра

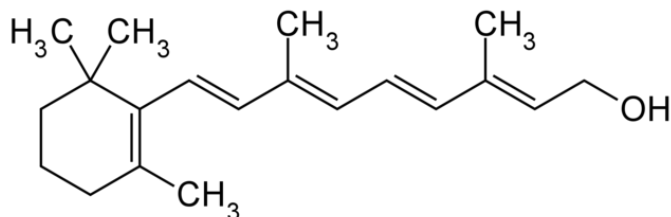
Заради оваа причина, продуктите приготвени со олестра ги содржат овие витамини што се претходно додадени за да се избегне несаканиот ефект. Исто така, кај некои луѓе предизвикува дијареја или грчеви во stomакот.

1.2. Витамини растворливи во масла

Витамините растворливи во масла се витамин А (ретинол), витамин Д (калциферол), витамин Е (токоферол) и витамин К (коагулациски фактор).

- Витамин А (ретинол)

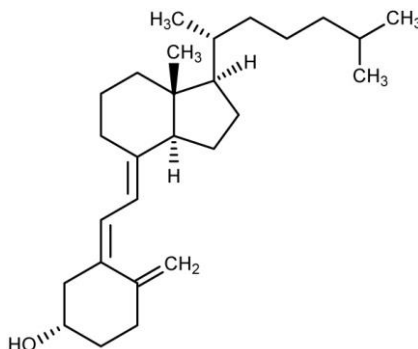
Најбогат извор на витамин А или ретинол се морковот, спанаќот, млекото и млечните производи, јагулата и цигерот. Тој е неопходен за правилно функционирање на ретината на окото и неговиот недостаток предизвикува кокошкино слепило.



Слика 1.11. Витамин А (ретинол)

- Витамин Д (холекалциферол)

Најбогат извор на витамин Д или холекалциферол е рибата, а особено рибјото масло, јајцата и некои видови печурки. **Сепак, активната форма на овој витамин може да дојде само под дејство на сончеви зраци.** Недостатокот на овој витамин предизвикува рахитис како резултат на омекнување на коските поради недоволно количество на калциум.

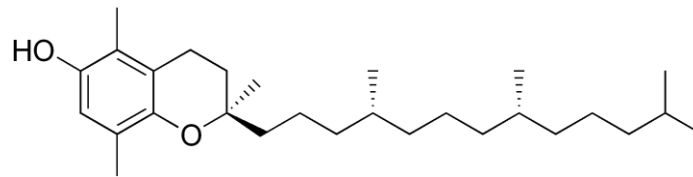


Слика 1.12. Витамин Д (холекалциферол)

- Витамин Е (токоферол)

Сите видови на јаткасто овошје (бадеми, лешници, ореви, кикирики), сите маслодајни растенија и нивни продукти (масла) се богати извори на витамин Е или токоферол. Постојат четири типа на токоферол и тоа α-токоферол, β-токоферол, γ-токоферол и δ-токоферол, но од сите четири форми α-токоферолот е биолошки и

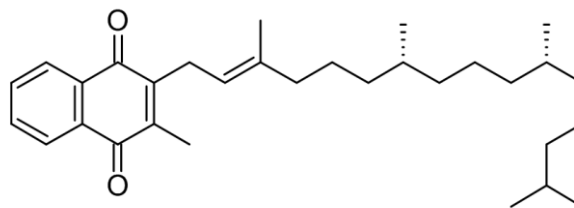
фармаколошки најактивен. Недостатокот на овој витамин предизвикува стерилитет и предвремено стареење на кожата.



Слика 1.13. Витамин Е (токоферол)

- Витамин К (коагулациски фактор)

Витамин К уште се вика и коагулациски фактор, бидејќи неговото отсуство во организмот доведува до крвање од нос и од уста како и внатрешно крвање. Тој е застапен во брокулата, доматиите, карфиолот, спанаќот, грашокот и боранијата.



Слика 1.14. Витамин К (коагулациски фактор)

2. Екстракција на растителни масла

Екстракцијата („извлекување“) претставува метод за раздвојување на најразлични соединенија од раствори, суспензија или цврсти материји со употреба на растворувач во кој соединението што треба да се екстрахира е порастворливо, односно соединението треба да биде порастворливо во растворувачот за екстракција отколку во почетната фаза. Со други зборови, екстракцијата претставува процес на отстранување на растворливите компоненти (во дадениот материјал) од нерастворливите остатоци, со употреба на соодветен течен растворувач во улога на екстрактивно средство. Процесот на екстракција зависи од бројни фактори од кои најзначајни се физичко-хемиските карактеристики на **аналитот** и неговата растворливост во растворувачот, потоа од карактеристиките на **растворувачот** (вискозитет, поларност, површински напон, селективност, волуменски проток, температура на топење, стабилност, безбедност, токсичност, обновливост, достапност и цена на чинење) како и **температурата** на која се одвива екстракцијата. **Зголемената температура** ја забрзува екстракцијата преку забрзување на растворувањето и дифузијата на анализот во растворувачот, при што температурата на екстракција ретко надминува 100 °C заради можната деградација на анализот или екстракција на непосакувани материји.

Од суштинско значење е изборот на растворувач за екстракција кој, пред сè, зависи од видот и од својствата на соединението што треба да се екстрахира. При изборот на растворувач, треба да се земе предвид неговата **поларност** за да настане успешно раздвојување, **температурата на вриење** која треба да биде што е можно пониска за да не настане деградација на анализот и **инертноста** на растворувачот, односно хемиски да не реагира со анализот. Исто така, пожелно е растворувачот да поседува **низок вискозитет**, да биде **стабилен** при повисоки температури, на кислород и светлина, **безбеден** за употреба (незапалив, безопасен за техничарот и крајниот корисник на маслото) и **еколошки безбеден**.

Кога растворот (растворената супстанција во **растворувач 1**) се меша со втор растворувач (**растворувач 2**) кој е немешлив со растворувач 1, **растворената супстанција** се распределува меѓу двете фази. Кога двете фази ќе се разделат во два слоја од растворувачи, постигнатата рамнотежа е однос меѓу концентрациите од растворената супстанција во секој од слоевите и таа е константна величина која се означува како **коэффициент на дистрибуција (K)**. Конкретно, станува збор за бездимензионална величина која е константна на дадена температура и која не зависи од вкупната количина на анализот и волуменот на растворувачот за екстракција. Се пресметува како $K = C_2/C_1$ каде што C_1 и C_2 се рамнотежните концентрации (g/L или mg/mL), на растворената супстанција во растворувач 1 и растворувач 2, соодветно. Доколку коефициентот на дистрибуција има мали вредности ($K < 1$), тогаш нема да биде доволна само една екстракција за целосен премин на супстанцијата во растворувач 2.

Подобра екстракција, без користење на поголемо количество на растворувач, може да се постигне со намалување на количеството на користениот растворувач на сметка на зголемување на бројот на екстракции.

Односно, две до три екстракции со помало количество на растворувач се многу поефикасни отколку една екстракција со поголемо количество на растворувач. Колку е поголем бројот на екстракции, со помало количество на растворувач, толку е поголема ефикасноста на екстракцијата.

При екстракција на супстанции кои се подобро растворливи во вода отколку во некој органски растворувач, коефициент на распределба е помал од 1 и многу мало количество на супстанција ќе може да се екстрахира. Поефикасна екстракција може да се постигне со претходно заситување на водената фаза со натриум хлорид (или друга неорганска сол), при што органското соединение кое се екстрахира ќе биде помалку растворливо во водениот раствор на NaCl отколку во чистата вода. Односно, растворената сол ја „истискува“ помалку растворливата органска супстанција во органскиот растворувач. Вака ќе се зголеми партициониот коефициент и екстракцијата во органскиот растворувач ќе биде поефикасна. Оваа техника се означува како **исолување** и често се користи, бидејќи значително ја подобрува екстракцијата на органски супстанции кои се порастворливи во вода.

2.1. Општа постапка за добивање на растителни масла

Производството на масла датира уште од античко време. Во античко време маслата биле користени како основни производи во прехраната, козметиката, лекови, но и како гориво. Најпрвин маслата се произведувале со екстракција со наједноставни методи. Подоцна, изработката постојано се подобрувала со цел да се зголеми приходот. **Денеска, маслата се екстрахираат со растворувач** со цел суровините да бидат што е можно повеќе искористени. Мастите и маслата се поделени според потеклото на животински масти, рибини масла, растителни масла и растителни масти. Маслата за јадење од растително потекло се добиваат со сушење, лупење, мелење, цедење и со екстракција на семето. Така добиените сурови масла содржат нечистотии што може да бидат отстранети со процес на рафинирање, што најчесто вклучува процеси на таложеење на нечистотии, мукозни супстанции и распрснати честички, неутрализација за отстранување на слободни масни киселини, белење и филтрирање за да се постигне карактеристична боја и да се дезодорира за да се отстрани непосакуваниот мирис.

Во зависност од условите на производство и видот на суровините, маслата за јадење се ставаат на пазарот како:

1. Лесно растително масло – производ добиен со рафинирање на еден или на повеќе видови сурови растителни масла. На декларацијата на растителното масло кое го користиме во исхраната се наведува само името на производот и трговското име, доколку производот го има, **без да се наведе основниот состав** и без слика и/или наведување на семињата користени за производство на ова масло;

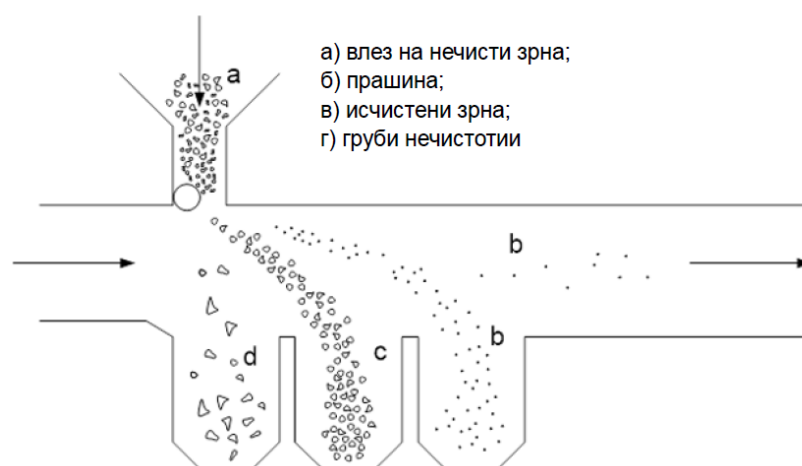
2. Масло кое се користи во исхраната со наведување на суровините од кои се произведува – производ добиен со рафинирање од соодветни сурови масла, под услов процентот на другите масла да не надминува 3 %;

3. Ладно цедено масло за јадење – производ којшто е добиен со постапка на таложеење, филтрација, центрифугирање на соодветните суровини на температура до 50 °C, а во промет се ставаат како ладно цедено сончогледово масло, ладно цедено

масло од соја, масло од семе од маслодајна репка и ладно цедено масло од никулци на пченка.

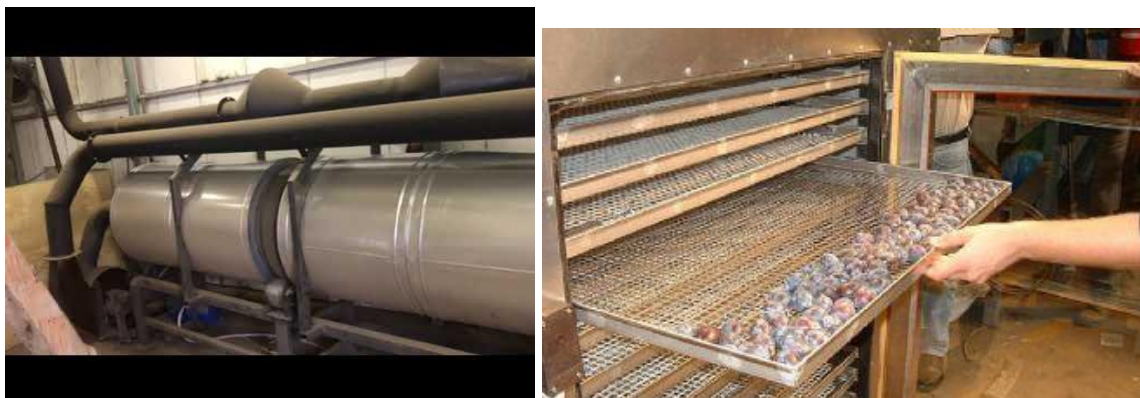
Нерафинирано масло за јадење е производ добиен со центрифугирање, миење, сушење, филтрирање на соодветни суровини со термичка обработка. Овие масла се ставени во промет како: нерафинирано масло од сончоглед, масло од тиква и други нерафинирани масла за јадење. Најкористени суровини за производство на растителни масла се сончоглед, кокос, какао, палма, кикирики, маслинки, памук, сончоглед, пченка, пченица, ориз, соја, лен, коноп, маслодајна репка, рициново семе и семе од афион.

Постапката за производство на растително масло започнува со **чистење на плодовите на маслодајните семиња**. Во сите насади, без оглед на начинот на собирање, нечистотиите се присутни во поголема или во помала мерка. Ако семето се бере со рака, содржината на нечистотиите е помала во споредба со берењето со помош на машини. Нечистотиите што се присутни во семето може да бидат од органско потекло кои сочинуваат 90 % од вкупната маса, и неоргански кои се претставени со околу 10 %. Органските нечистотиите потекнуваат од самото растение, како што се листот, дршката и зрната на други растенија. Неоргански нечистотиите се земја, камчиња и метални парчиња. Целта на чистењето е да се отстранат нечистотиите што негативно влијаат врз зачуваните семиња. Нечистотиите ја намалуваат содржината на маслото во семето и може да ги оштетат уредите за време на обработката. Зрното се чисти на влезот во магацинот и по сушењето, како и пред обработката. Истите принципи и уреди се користат за чистење како за чистење житни култури (вибрирачки екрани, трири и магнетски сепаратор). Се отстрануваат нечистотиите што може да бидат неоргански (почва, камења) и органски (делови од други растенија). Покрај нив, нечистотиите може да бидат и свои (скршени или оштетени зрна). Постојат различни принципи со кои нечистотиите се одделуваат од маслодајните семиња, како што се: врз основа на големината на честичките (вибрирачките екрани) заснована врз аеродинамички својства (аспиратори) (Слика 2.1.), по форма (трир) засновано врз магнетизам (магнетски сепаратор) и засновано врз различна специфична тежина (флотација).



Слика 2.1. Чистење на маслодајни семиња со вентилација

Сушење на семето и плодовите на маслодајните семиња се применува за да се чуваат маслодајните семиња подолг временски период. Количеството на влага во нив не смее да биде високо и затоа тие мора да се исушат пред да се складираат. За време на сушењето се ослободува *само слободна вода*, а врзаната вода останува во производот. Маслодајните растенија во различни климатски услови имаат различна содржина на влага, што првенствено зависи од видот на суровината. Критична влажност е гранична влажност над која семето почнува поинтензивно да дише, а со цел семето да се складира, мора да се исуши под критичната влажност, т.е. до вредноста на влагата за складирање. Влагата за складирање е влагата што, покрај другите услови, мора да обезбеди нормално складирање на семето за подолг временски период. Маслодајните семиња може да се чуваат долго време ако содржината на влага е помала. Ако влагата на семето е премногу мала, може да се појави делумно лупење. Начини на сушење семе се: спроводливост, конвекција, зрачење и струја со висока фреквенција. На сликата подолу се прикажани неколку типа на сушални кои се употребуваат во маслената индустрија.



Слика 2.2. Различни типови на сушални кои се употребуваат во индустријата за производство на масла

Следниот чекор е **лупење на маслодајните семиња**. Улогата на лушпата е да го заштити семето од климатски и други штетни фактори. Лушпата се дели од јадрото со лупење и подоцна може да се користи во добиточна храна, во хемиската и хартиената индустрија. За правилно извршување на операциите за транспорт, складирање и преработка, потребно е да се знае физичката форма и својствата на семињата. Суровините што се преработуваат се маслодајно семе, делови на плодот и зрното. Зрното се состои од лушпа на плодот, лушпа од семето и лушпа од самото јадро. Покрај лушпата што е директно прицврстена за јадрото, зрното има и друга обвивка која има деликатна структура. Лушпата од семе или од овошје содржи **многу мали количини липиди** и се состои, главно, од **целулозни и хемицелулозни** супстанции. Лупењето на семето, кое подоцна ќе се притисне, се прави за да се подобри квалитетот на маслото, да се зголеми капацитетот и искористеноста. Карактеристиките на лушпата значително се разликуваат, што бара посебни уреди за лупење така што **секој вид маслодајно семе бара одредена конструкција на кора во однос на формата и големината на семето и карактеристиките на школката**. **Методите за лупење на семе може да бидат биолошки, хемиски и механички**. **Биолошките методи** се помалку користени, и тоа само за одредени видови масла, и вклучуваат ензимско разградување на лушпата. **Хемиските методи** се користат само за уништување на влакната и омекнување на лушпата од семки од памук за сеидба со примена на сулфурна киселина. За индустриска скала на обработка се користи **механички метод на пилинг на семе**. Пукањето на лушпата е предизвикано од тоа што семето се внесува во цилиндар со ротор во кој се наоѓаат снегулките, а внатрешноста на цилиндарот е во форма на ребра. Поради влијанието на ребрата и облогата, лушпите пукаат. Отстранувањето на раздвоената обвивка, главно, се изведува врз основа на аеродинамички својства со употреба на *аспиратор*. Исчистените семиња дополнително се обработуваат со цел добивање масло како главен производ.

Мелење семе и плодови од маслодајни растенија е следниот чекор кој се применува на семе или плод на семе, без оглед дали маслото ќе се произведе со **цедење** или со **екстракција**. Мелењето на семето и плодовите на маслодајните растенија ја уништува клеточната структура за да се овозможи полесно притискање и цедење на масло. Мелењето, исто така, **ја зголемува површината на суровината**, така што приносот на маслодајните семиња е поголем. Ако маслото се раздели со **екстракција**, суровината се внесува во тенки мембрани, бидејќи оваа форма е најпогодна за екстракција заради пократката патека на дифузија.

Кондиционирање е термичка обработка на загревање и мокрење на суровината што се изведува пред да се притисне и исцеди растителното масло. Тоа е сложен процес при што се случуваат значителни промени во суровината и на тој начин се овозможува полесно раздвојување на маслото при притискање. Важни технолошки ефекти за време на процесот на климатизација се коагулација на протеини, кршење на емулзија на маслото во клетките, пукање на клеточните мембрани, намалување на вискозноста на маслото, зголемување на пластичноста на материјалите и неактивирање на термосензитивните ензими.

Гмечење/цедење на маслодајните семиња е постапка која се базира на притискање на семето и е еден од најстарите методи. Екстракцијата на масло од семе или од плод се врши со притискање или цедење. Маслото добиено со притискање е со подобар квалитет затоа што губи помалку од својата хранлива вредност, е помалку загадено со непожелни состојки, така што може да се преработи со благи агенси за време на рафинирање и има подобри органолептички својства. Со екстракција, приносот е поголем. Некогаш се користеле хидраулични преси, додека денес се користат континуирани преси на завртки кои во споредба со хидрауличните може да развијат поголем притисок и да постигнат подобра ефикасност. Хидрауличните преси се користат, главно, за обработка на маслинки и семки од тиква и може да бидат од отворен и затворен тип.



Слика 2.3. Рачна преса

Екстракција на растворувач е процес насочен кон екстрахирање што е можно повеќе масло од погачата од семето со притискање или цедење. Се изведува на суровини што содржат **20 %** или помалку масло. Изборот на растворувач за екстракција зависи од следниве услови:

- а) растворувачот мора да биде селективен, да се растворот само липиди и триглицероли на масни киселини;
- б) тој мора да има поволни термички константи, како што е специфична топлина, топлина на испарување, ниска точка на вриење и што е можно понизок притисок на пареата на собна температура;
- в) не смее хемиски да дејствува на липидите;
- г) мора лесно да се одвои од водата;
- д) не смее да биде запалив, експлозивен и штетен за здравјето на луѓето;
- ѓ) мора да биде стабилен и евтин.

Избор на растворувачи. Растворувачи кои целосно ги исполнуваат овие услови не постојат, така што се користат оние што се најпогодни за екстракција. Најчесто се користат хексан, ацетон, етанол и бензин. Маслото се раствора во растворувачот. Растворувачот што се користи за екстракција мора да биде лесно испарлив, не смее да биде токсичен, не смее да ги менува органолептичките својства на маслото и мора лесно да се одвои од водата. Технолошкиот процес на производство на масло со екстракција се состои од неколку фази:

- *подготовка на семе за екстракција;*

- *екстракција со растворувач;*
- *чистење на разни мешавина на растворувач и масло и издвојување на растворувач од масло;*
- *издвојување на растворувач и третман на растворувач, обновување на растворувач, враќање на дел од растворувачот назад во процесот.*

Смесата се прочистува со дестилација при што лесно испарливиот растворувач се претвора во гасовита состојба и се отстранува.

2.2. Методи на екстракција и нивна примена во производство на масла

Хемиската анализа на различни комплексни примероци често бара одвојување на анализот од матриксот на примерокот, и токму една од најчесто употребуваните постапки за оваа намера е **екстракцијата**. Ефикасноста на екстракцијата ќе зависи од поларноста на растворувачот или смесата на растворувачи. Идеално, процесот на екстракција треба да биде едноставен, брз, евтин и, пред сè, да дава квантитативни аналитички резултати без загуба или деградација на анализот. Изборот на правилниот метод на екстракција зависи од многу фактори како што се, на пример, структурата, молекуларната маса, поларноста, растворливоста, рК-вредностите и сите други својства на супстанцијата што треба да се екстрахира. Пред да се започне со екстракцијата на растителното масло, најпрво примерокот од маслодајното растение **се чисти** (се просејува ситно, се пропушта низ магнет, се мие), се суши и се уситнува со употреба на соодветни мелници. Правилниот избор на мелница ќе зависи од различните карактеристики на растителниот примерок од кој треба да го екстрахираме растителното масло. Потоа следи **сушењето** за кое е потребно е да се одреди вкупната содржина на влага во растителниот материјал. Сушењето е најбрз и наједноставен начин за конзервирање на растителниот материјал, бидејќи со процесот на сушење се намалува количеството на влага во растителниот материјал до ниво кое веќе не претставува опасност за активирање на ензимите што може да доведат до разградба на активните компоненти. Исто така, треба да се има предвид дека во текот на сушењето растителниот материјал губи дел од својата првобитна маса, толку колку што свежиот материјал содржел вода што се отстранила при сушењето. Изборот на соодветна постапка за сушење ќе зависи од тоа дали активните компоненти се термолабилни или термостабилни. Некои растителни примероци мора да бидат **загреани** или изложени на водена пареа (како, на пример, при добивање на масло од палма или масло од оризова лушпа) со цел да се уништат ензимите кои би можеле да го разградат растителното масло. Друга предност на загревањето е тоа што се постигнува подобра дифузија на растителното масло во растворувачот за екстракција. Кај прехранбените производи, плодовите понекогаш **се пржат** со цел да се постигне карактеристичен и пријатен вкус и мирис (како што е при добивањето на масло од печен сусам, бадеми, арган и лешник).

По екстракцијата се применуваат разни аналитички методи за анализа на составот на маслото, чиј избор зависи од тоа што се мери. Аналитичките методи служат за да се утврди квалитетот, стабилноста и автентичноста на маслата. За одредување на содржината на растително масло се користат различни **хроматографски методи** додека за утврдување на структурата на изолираните

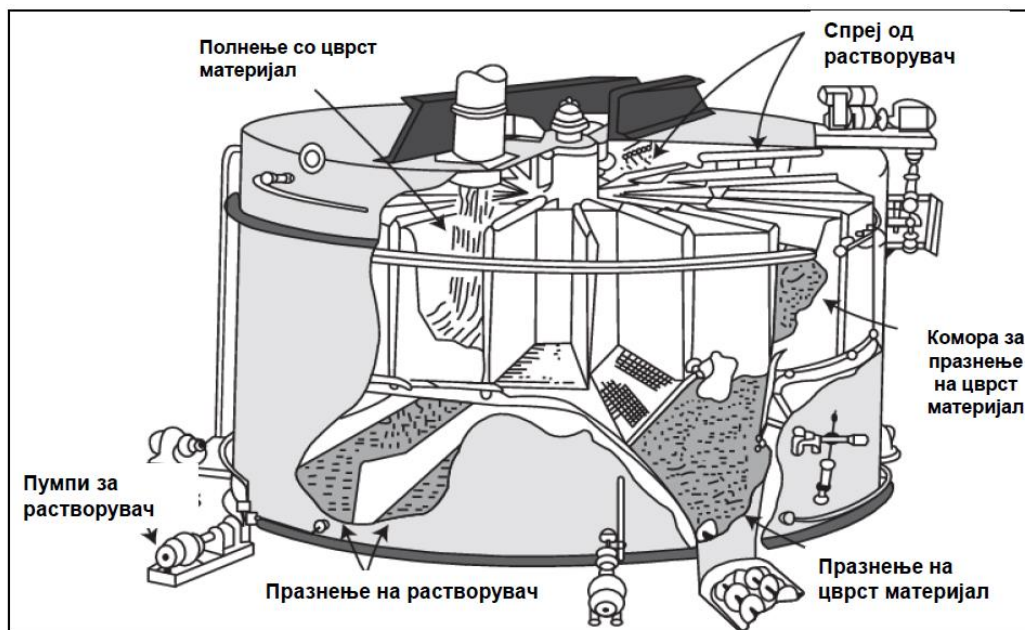
соединенија се користат **спектроскопски методи** (нуклеарна магнетна резонанца (NMR), инфрацрвена спектроскопија (IR) и UV-Vis спектроскопија). Во текот на производството на растителното масло се определуваат и одредени параметри како што се киселински број, пероксиден број, сапонификациски број, јоден број, несапунифицирани супстанции и, секако, составот на масни киселини. Слободните масни киселини се наједноставниот индикатор за квалитетот и ефикасноста на целиот процес на екстракција на растителното масло. Составот на масни киселини е од голема важност, бидејќи укажува на деградацијата на маслото што може да се јави при напад од различни штетници или, пак, заради лошо ракување при бербата и/или складирањето на растителниот материјал.

Екстракцијата е една од најчестите методи за издвојување на анализите пред да се утврди автентичноста на маслото со разни аналитички методи. Исто така, процесите на екстракција се применуваат и во рафинирање на примероците, а процесот и изборот на уредот за екстракција ќе зависи, пред сè, од својствата на суровина од која се екстрахира растителното масло и видот на суровото масло.

2.2.1. Екстрактори во индустријата за добивање растителни масла

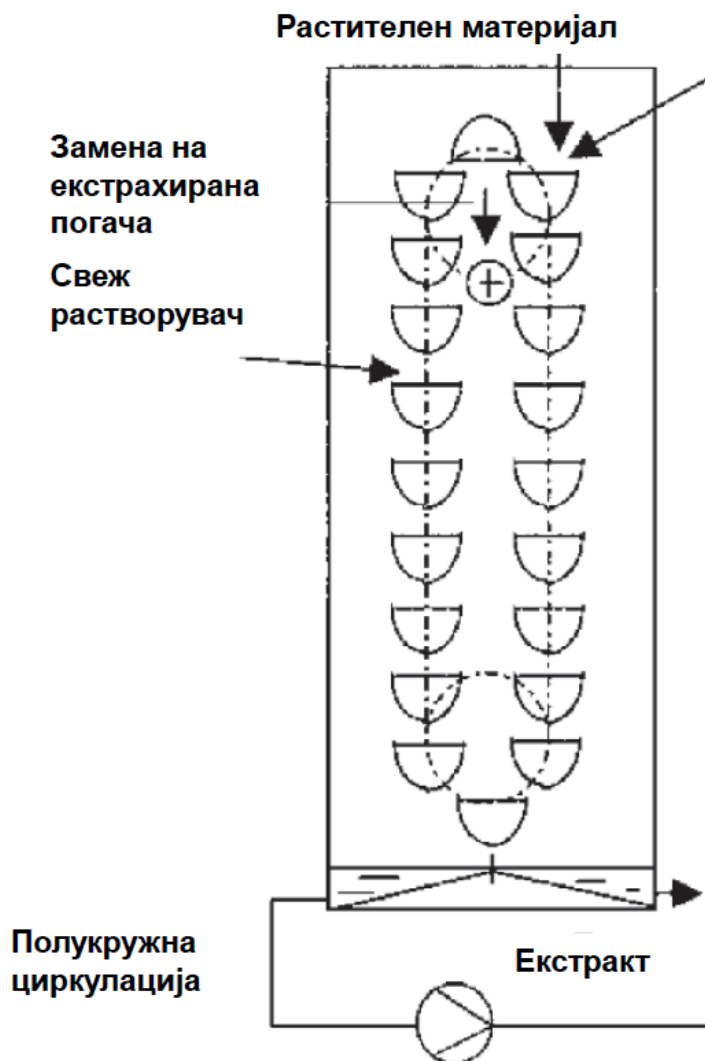
Во мелниците за добивање растителни масла, најмногу се употребуваат **континуираните екстрактори** (екстрактори со континуиран проток на примероци) заради нивниот поголем и подобар капацитет за преработка на маслодајните суровини. Континуираните екстрактори меѓусебно се разликуваат според изведбата и производителот (*Rotocel*, *Bollman*, *DeSmet*, *Lurgi*, *Bernardini*).

Екстракторот од производителот **Rotocel** (слика 2.4.) е еден од најчесто употребуваните континуирани екстрактори, во мелниците за добивање растителни масла, заедно со екстракторот на *De Smet*.



Слика 2.4. Шематски приказ на *Rotocel* континуиран екстрактор

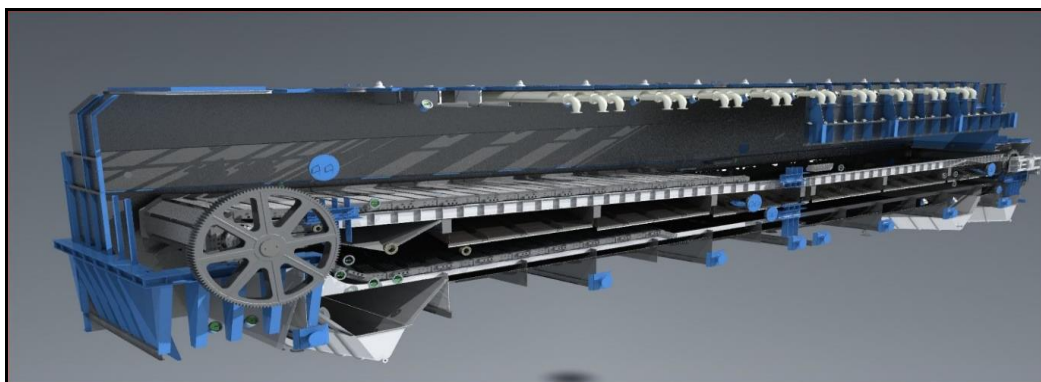
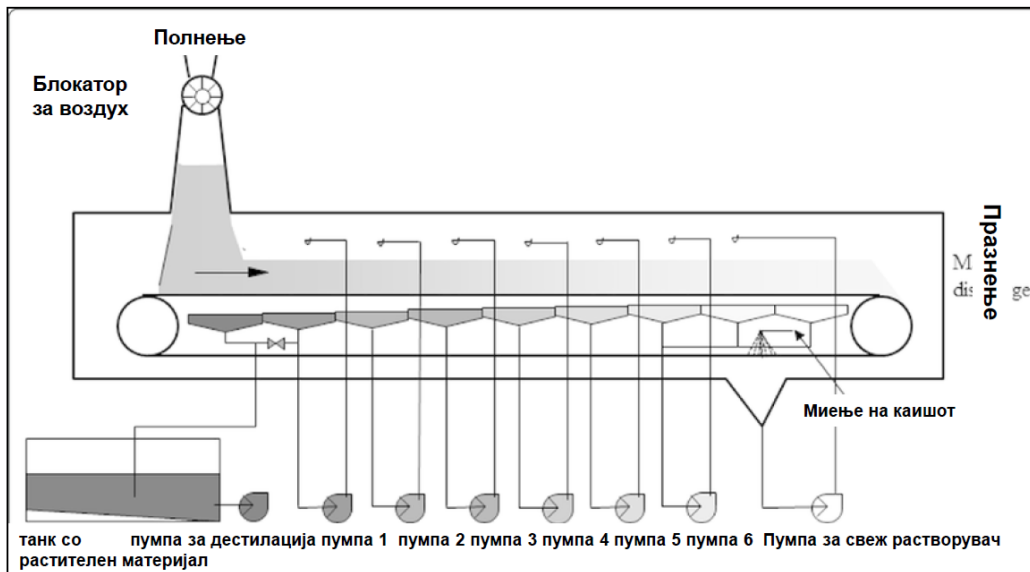
Екстракторот од производителот **Bollman** (слика 2.5.) претставува друг вид на континуиран екстрактор кај кој во горниот дел има неколку големи садови кои се полнат и празнат со примерокот. Садовите за примерокот се движат многу бавно, додека растворувачот за екстракција (вообичаено се користи хексан) се меша заедно со примерокот, при што добиената смеса од растително масло и хексан поминува низ дното на садот и паѓа врз примерокот во наредниот долен сад, со што дополнително се збогатува смесата со растително масло. Целта на оваа постапка е да се добие што е можна повисока концентрација на масло во смесата што, пак, може да се постигне преку повеќе различни начини. Еден од таквите начини е преку кружење на растворувачот и смесата, со помош на пумпа, при што смесата се доведува во контакт со свежиот примерок, додека растворувачот се доведува во контакт со готовиот и веќе искористен примерок.



Слика 2.5. Шематски приказ на *Bollman* (вертикален) екстрактор

Екстракторот од производител **DeSmet** (слика 2.6) се темели на перколација на примерокот (екстракција на собна температура со еднократно протекување на

растворувачот низ колоната во перколаторот) и наместо садови за примерок, во екстракторот има континуирана порозна лента. Постапката се изведува така што примерокот, кој бавно се движи по должината на лентата, се екстрахира со растворувач кој се распрскува со помош на пумпа врз примерокот.



Слика 2.6. Шематски приказ и слика на *DeSmet* екстрактор

Наједноставниот вид на *DeSmet* екстрактор содржи 18 ќелии („корпи“) и шест оддели за екстракција, но денес во мелниците за добивање растителни масла се користат посовремени екстрактори со 4-7 пати поголем капацитет. Корпите се дизајнирани за кружни движења на хоризонтална рамнина. Растворувачот кој се користи за екстракцијата (хексан загреан на 55 °C) се додава во корпата за примероци, се празни сачмата, а екстрахираното масло и растворувачот од сачмата, со помош на пумпа, се префрла од една во друга корпа, која на крајот од операцијата се испразнува. Одвојувањето на растворувачот (хексанот) од маслото се врши преку дестилација на смесата во три испарувачи. Во првиот испарувач, на температура од 80 °C, околу 80 % од хексанот испарува од смесата која потоа се упатува во следниот резервоар. Во вториот испарувач, преостанатиот хексан се одделува од смесата на температура од 105 °C. Третиот испарувач (на температура од 115 °C) е контролниот испарувач кој служи за да се провери дали во добиеното масло има заостанат хексан.

Маслото што е издвоено од хексанот се означува како екстрахирано или „сурово“ **масло**. Екстракторите за преработка на растителни масла, исто така, може да бидат и од дисконтинуиран тип и обично се состојат од шест до десет екстрактори, поврзани во серија.

Уредите за екстракција се многу различни едни од други и тоа повлекува различен начин на подготовка на материјалот, но оваа разлика се однесува на надворешниот изглед (големина и дебелина на растителниот материјал), додека барањата за соодветна внатрешна структура се исти за сите системи затоа што уредите секогаш работат на **принцип на дифузија**. Издвојувањето на растително масло со дифузија е многу бавен процес и ова е важен ограничувачки фактор на брзината на екстракција. Ова игра посебна улога во континуирани процеси кога времето на екстракција е кратко и во тој случај дифузијата е нецелосна. Растителниот материјал мора да биде доволно „порозен“ за да се овозможи брзо навлегување на растворувачот во внатрешноста на растението од кое се екстрахира маслото, бидејќи тоа овозможува брза дифузија на растворувачот. Формата на зрното (дебелина или дијаметар на зрното) е, исто така, од големо значење за сите конструкции на екстрактор. За да се обезбеди најкратката можна патека за дифузија, потребно е дијаметарот на зрното да биде помал. Ова ја зголемува површината на маслодајните зрна по единица тежина, што има поволно дејство врз стапката на екстракција, бидејќи поголема е површината за контакт со растворувачот. Дебелината на честичките од маслодајните зрна може да се зголеми со зголемена порозност на материјалот затоа што стапката на дифузија се одржува на потребното ниво. Ова намалување на дебелината на честичките на материјалот може да оди само до одредена „критична вредност“, бидејќи фино сомелени зрна продуцираат поголемо количество „прашина“ на фин материјал што ја отежнува екстракцијата од *две главни причини*:

- неопходно е да се намали дренажниот капацитет на материјалот;
- примесата носи мали честички на материјал и тоа доведува до затнување на инсталациите и создава големи тешкотии при чистењето на примесите.

Понатаму е влијанието на дебелината на лисјата врз брзината на екстракција:

- m - остаток на масло во материјалот во кг по кг сува материја;
- t - време на екстракција за неколку минути.

Материјалот мора да има добра „надворешна пропустливост“. Честичките од материјалот мора да остават доволно слободна површина за растворувачот, за да се овозможи целосно натопување на целиот материјал. Поволен дренажен капацитет се постигнува со најмал број затворени премини низ кои растворувачот не се движи, туку мирува, и низ кои не се врши плакнење со свежа количина растворувач. Способноста за впивање на растворувачот треба да е минимална кај материјалите кои се екстрахираат затоа што се отежнува екстракцијата и бавниот процес влијае врз количеството на преостанато масло во садот. При нормални услови пресувањето на растителниот материјал е најлесен начин на екстракција. Може да се кажи дека по успешното пресување, успешно е извршена екстракцијата затоа што:

- ❖ колку што е подлабоко пресувањето, толку во смесата останува помалку масло за екстрахирање;
- ❖ за добра подготовка при пресување, претходно, со просејување, се отстрануваат непропустливите честички низ кои маслото бавно се екстрахира;
- ❖ зголемена е пропустливоста на растителниот материјал, односно смесата, со што се забрзува натопувањето со растворувачот за кратко време.

Пред екстракцијата потребно е смесата да се измеле за да се постигне погодна структура за екстракција. Со мелење се добива соодветна грануларна или лисна форма од поголемите делови на смесата и колку што е таа поголема, толку се зголемува дијаметарот на честичките. Покрај ова, се разградуваат и дел од заостанатите честички. Овој ефект е мал затоа што со мелење мора да се внимава да не дојде до создавање поголемо количество на ситни честички кои повеќе пречат од неразградените честички кои заостануваат по пресувањето.

2.2.1.1. Практично изведување на екстракција на масло

Без оглед на типот на употребуваниот екстрактор, како и на видот на растворувач, во најголем број екстракции има неколку основни операции:

- тип на екстрактор;
- дестилација на честичките;
- кондензација на растворувачот;
- одвојување на растворувач и вода.

Екстрактор

Според начинот на движење на растителниот материјал и растворувачот, екстракторите може да се поделат на два основни типа:

- Филтрационо-екстракциски екстрактори кај кои мицелата при премин низ материјалот се филтрира и само мал процент ситни честички се задржуваат (околу 0,05 %). Овој начин на екстракција е многу распространет (при екстракција на бактерии, со континуирани екстрактори по Bolman, De Smet итн.) и покрај тоа што движењето на растворувачот и на растителниот материјал не е најдобро координирано;
- Екстрактори за натопување кај кои се движат и растителниот материјал и растворувачот при што се постигнува голема растреситост на материјалот, добро измивање на честичките со растворувачот, но не се врши филтрација (што бара посебни уреди за филтрација). Количеството на талогот во растворот е голема, од 0,5 до 1,4 %, а може да достигне и над 3,5 %. Во овој тип на екстракција спаѓаат екстрактори по Хилдербренд, Андерсон, Кенеди итн.

Екстракцијата може да се врши по два основни принципа: **еднонасочен принцип на екстракција**, при што и растителниот материјал и мицелата се движат

во иста насока, и **спротивниот принцип на екстракција**, каде што насоката на движење на растителниот материјал и мицелата е спротивна.

Поповолен е системот на **противструјна екстракција** затоа што во тој случај растворот е побогат со масло кое наидува на свеж растителен материјал кој содржи висок прицент на маслото, а во исто време чистиот растворувач ги измива последните остатоци од маслото од материјалот што поминал низ целиот процес на екстракција. Во повеќето случаи, екстракцијата се врши на континуирани екстрактори за кои е потребна поголема почетна инвестиција, но чие работење е поекономично и во однос на потрошувачката на растителниот материјал и заштеда на работна сила.

Дисконтинуираната екстракција најчесто се изведува со поврзување на 6-12 екстрактори кои работат во принцип на спротивставување. Апсорбните екстракти најчесто се користат за екстракција на масти од суровини од животинско потекло (коски, кожа...) во кои состојките најчесто се лепат и каде е потребно постојано мешање.

2.2.2. Екстракција со растворувач

Добро е познато дека маслата се раствораат во слабо поларни растворувачи, со мала диелектрична константа, што е последица од сличните интензитети на меѓумолекуларната сила. Маслата што водат потекло од билки имаат диелектрична константа околу 3 со исклучок на рициновото масло со вредност на диелектрична константа 4,7. Поради вредноста на диелектрична константа, маслата добро се раствораат во неполарни растворувачи како што се хексан, бензол, хлорирани јаглеводороди чија константа понекогаш достигнува и до 10. Ацетонот кој има диелектрична константа над 20 (21,7 на 20 °C), исто така, добро го раствора маслото, но не се меша целосно со вода. Алкохолите како што се етил алкохол и метил алкохол се мешаат со масло во неограничени односи. Водата со висока диелектрична константа која достига до 81 не се меша со масло. Исклучок е рициновото масло кое е пополарно во однос на преостанатите затоа што има вишок на **рицинолеинска киселина** со поларна хидроксилна група. Ова масло добро се раствора во алкохол, а слабо во бензен, меѓутоа на висока температура расте и растворливоста на рициновото масло во бензен па овој растворувач може да се употребува за индустриски цели. Изборот на соодветен растворувач претставува огромен проблем затоа што за примена во индустриски цели растворувачите треба да ги задоволат и другите услови (да не е запалив, токсичен, канцероген и да не ја загадува животната средина), а не само способноста за растворање на масла.

Цената на растворувачот е еден од главните услови кој мора да биде задоволен поради тоа што дел од растворувачите се губи при екстракција и мора да се надомести со свеж растворувач. Друг важен фактор е **запаливоста**. За оние растворувачи кои не се запаливи (хлорирани јаглеводороди), потребна е помала инвестиција при изградба на уред за екстракција. Изразено запаливите растворувачи, како што е **маслен дисулфид**, не се употребува за екстракција на масла. Во однос на хемиските карактеристики, растворувачите мора да бидат инертни во хемиска смисла како за растителниот материјал кој се екстрахира, така и за материјалот од кој е изградена инсталацијата. За регенерација на растворувачот е важна растворливоста

во вода како и тежината со која слоевите се раствораат и нивното ламинарно движење. **Токсичноста** на растворувачот е од огромна важност во изборот на растворувач. Причината лежи во фактот што голем дел од тие растворувачи влијаат врз човековиот организам и вклучуваат акутно или хронично труење. Поекономични се оние растворувачи кои имаат помала вредност на топлина и испарување затоа што овие карактеристики го подобруваат и билансот на екстракција. Многу е поволно растворувачот да има поголема точка на вриење и помал парцијален притисок затоа што тоа ја намалува загубата при регенерација на растворувачот. Поради овие ограничувања и овие посебни услови за рафинериите на масло како комерцијални растворувачи најчесто се користат **хексанот** и во многу мали количества *трихлороетиленот* и *ацетонот*. *Трихлороетиленот* има предност затоа што не е запалив, но има и доста недостатоци: тој е токсичен, поскап е од бензенот, не е инертен. Овие причини довеле до негово ограничување во употребата. Тоа важи и за сите хлорирани растворувачи. *Ацетонот* како растворувач се зема предвид при процеси во кои учествува *комбинирана екстракција* и *неутрализација*. Ацетонот се користи во индустријата за екстрахирање на масла од влажни сировини посебно при преработка на риба. Пожелно е растворувачот да екстрахира што помало количество на сировина (остатоци од риба) што подоцна може да се обработи во посебни услови и со посебни постапки за екстракција на маслото. Па, сепак, постојат и исклучоци како, на пример, употреба на лецитин и витамини при екстракција на маслото од соја. Најчесто употребуван е **хексанот** кој најмногу ги задоволува потребите и условите кои се поставени. Понекогаш се употребува и т.н. екстракциски бензен кој има голем интервал на точка на вриење. Тоа својство го нема чистиот бензен и затоа тој не е поволен за употреба. При големи интервали на температура на вриење тешко е да се изврши екстракција и притоа да не се изгубат функциите поради слаба кондензација и кратко време на дестилација на бензен и масло. Растворливоста на бензенот во вода на 25 °C се движи во интервал од 0,0017 до 0,0034 %, температура на вриење од 65 до 95 °C, иако некогаш може да дојде и до 100 °C, додека за хексанот температурата на вриење се движи во интервал од 67 до 70 °C.

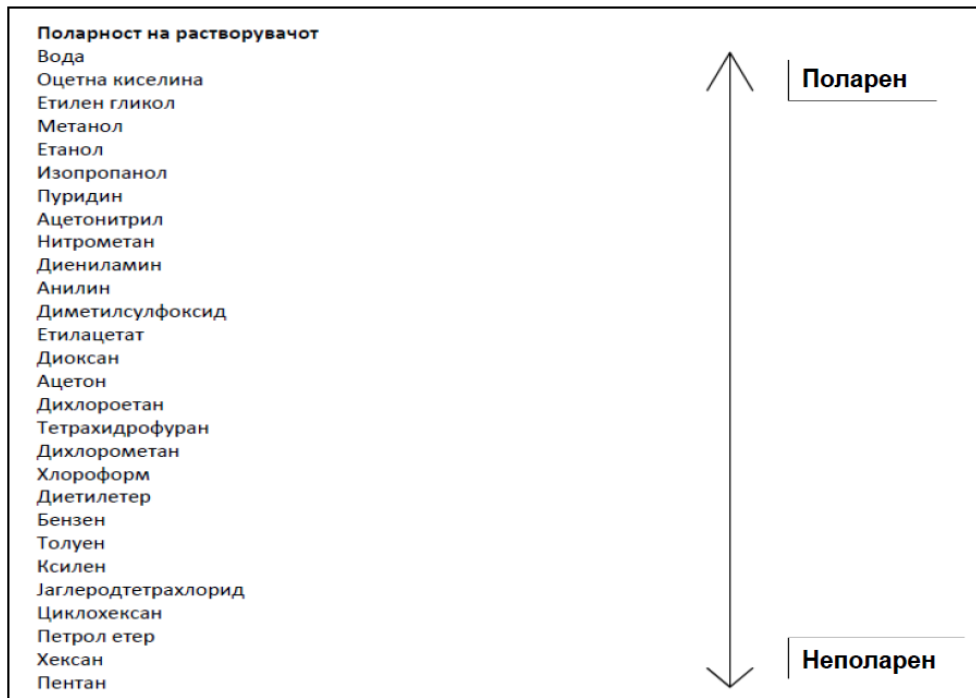
Растворувањето на целиот или само на дел од примерокот во соодветен растворувач е еден од најчестите методи за подготовка на примероците. Екстракцијата на растворувач може да се изврши и кога посакуваната супстанција се наоѓа во некој цврст материјал. Во тој случај, станува збор за **цврсто-течна екстракција**, додека, пак, екстракцијата на материји од некоја течна фаза се означува како **течно-течна екстракција**.

Процесот на екстракција се одвива во неколку чекори. Во првиот чекор, примерокот (од кого сакаме да ја екстрахираме посакуваната супстанција или супстанции) треба да се доведе во контакт со растворувачот за екстракција за да настане дифузија на примерокот во растворувач. Дифузијата се дефинира како процес на движење на материји од област со повисока кон област со пониска концентрација сè додека не настане изедначување на концентрациите од двете области (средини). Брзината со која се одвива дифузијата често ја одредува и брзината со која ќе се одвива екстракцијата. Кај течните примероци овој чекор не претставува проблем, меѓутоа, кај цврстите примероци од суштинска важност е примерокот да има многу поголем афинитет кон екстрактивното средство (растворувачот) отколку за почетната фаза, односно матриксот во кој се наоѓа примерокот. Затоа, изборот на растворувач за

екстракција е исклучително важен чекор кој зависи од видот и од својствата на анализот што треба да се екстрахира.

При избор на растворувач потребно е да се земат предвид:

- **поларноста** (слика 2.7.);
- **селективноста** – добрата селективност овозможува користење на помалку фази во целиот процес со што се намалуваат и фазите во евентуалните прочистувања и доколку се екстрахира само една компонента, растворувачот треба селективно да ја раствори токму таа компонента, но доколку се екстрахираат група на компонентни, тогаш растворувачот треба селективно да ги екстрахира компонентите што припаѓаат токму на таа група;
- **точката на вриење** – пожелно е да биде што е можно пониска;
- **вискозноста** – високата вискозност ја редуцира ефикасноста на масениот трансфер и создава потешкотии при некои фази од екстрактивниот процес;
- **реактивноста и стабилноста** – не смее да реагира со примерокот (да биде хемиски инертен) и мора да биде стабилен при покачена температура или при изложеност на светлина, воздух и/или влага;
- **токсичноста, запаливоста и безбедноста;**
- **достапноста и обновливоста** – да биде достапен во доволни количини и да може повторно да се користи во нов процес на екстракција, односно лесно да се обновува;
- **цената на чинење** – да биде што е можно поприматлива;
- **влијанието врз надворешната средина.**



Слика 2.7. Поларност на различни растворувачи за екстракција

Бензен и *n*-хексан се најчестите органски растворувачи кои се користат за екстракција на масло од претходно обработени маслодајни растенија. Екстракцијата мора да се изврши во вакуум, бидејќи хексанот е експлозивен во одреден сооднос со воздухот, така што ако се појави преголем притисок, може да настане експлозија. **Хлорираните јаглеводороди**, како што се трихлоретилен, јаглерод тетрахлорид и перхлоретилен, добро ги раствораат липидите, но не се селективни. При повисоки температури, се формираат хлор и хлороводород, кои реагираат со масло и, дополнително, имаат корозивен ефект врз машинските делови. Кај маслата екстрахирани со хлорирани јаглеводороди постои сериозен ризик да бидат штетни по здравјето доколку растворувачот остане во маслото. **Водородсулфид** и **етилетер** се многу запаливи и лесно испарливи на собна температура, но и покрај тоа што се ефикасни растворувачи за масла, денес ретко се користат во пракса. **Ацетонот** се користи како селективен растворувач за одредени компоненти на маслото, а маслата многу лесно се рафинираат по екстракцијата. Запалив е исто како хлорираните јаглеводороди, а главниот недостаток е што лесно се меша со вода. **Етанолот** е слаб и неселективен растворувач, може да се меша со вода и затоа не се користи често при екстракција на масла. Етанолот ефикасно го раствора рицинусовото масло, најверојатно бидејќи маслото содржи хидрокси киселини. По изборот на соодветниот растворувач, следи екстракцијата на маслото од примерокот и одделување на фазите. Раздвојувањето на фазите може да се изврши преку таложење, декантирање, филтрирање или центрифугирање.

Последниот чекор во екстракцијата е **отстранување на растворувачот** и анализа на содржината на компонентите во екстрактот. Отстранувањето на растворувачот се врши со дестилација, кристализација или испарување. Постапките за екстракција на растворувачот може да се поделат на две основни техники: перколација и потопување на примерок во растворувач.

Со **потопување** на маслодајните растенија во растворувачот (вода, глицерол, етанол или смеса од сите растворувачи) се изолираат активните состојки и се отстрануваат баластните материи (целулоза). Оваа постапка на екстракција доста често се применува кај примероци од кои тешко може да се екстрахира растителното масло.

Во процесот на **перколација** (слика 2.8.) растителниот материјал се пулверизира (спрашува), се потопува во растворувачот во посебен сад и се остава да отстои околу 4 часа за да го прими (впије) подобро растворувачот. Намокрениот материјал рамномерно се пренесува во перколатор и парче од филтер хартија се става на површината. Преку поставениот материјал, бавно се налева вишок од растворувачот. Се отвора вентилот и се пушта растворувачот контролирано да истекува (перколира) со континуирано додавање на ново количество на растворувач. Материјалот во перколаторот се притиска и цеди за да се добие дополнително количество од екстрактот.



Слика 2.8. Процес на перколација

Екстракцијата со растворувач е наједноставниот и најефикасниот начин на екстракција на масла од која било маслодајна суровина. Постапката се применува и кај маслодајни суровини кои содржат ретки или скапи масла (рицинус, маслиново масло и масло од пченка). Со оглед на тоа што се користи минимална термичка обработка, маслото добиено преку екстракција на растворувач е со многу висок квалитет и со зачувана содржина на липиди и протеини. Сепак, и покрај предностите, процесот на екстракција со растворувач има одредени недостатоци:

1. Растителниот материјал за екстракција е релативно скап во споредба со другите системи за раздвојување на масло;
2. При употреба на лесно запаливи растворувачи, секогаш постои голем ризик од појава на пожар и експлозија;
3. Растворувачот може (неселективно) да раствори некои непосакувани компоненти и да влијае врз квалитетот на добиениот екстракт;
4. Во одредени случаи (на пример, семе од памук), суровите лисја по директна екстракција, може да содржат токсични супстанции кои не може да се отстрануваат или деактивираат, што само по себе бара дополнителна и последователна обработка.

За екстракција на масла од растителен материјал, од кој тешко се добива преку употреба на конвенционални методи на пресување и центрифугирање, најчесто како растворувач се користи *n*-хексан кој по екстракцијата на растителното масло се отстранува со дестилација. Екстракцијата со хексан не гарантира зачувување на еколошкиот интегритет и основните својства на производот во сите фази на производствениот синџир и, дополнително, не е во согласност со прописите за суровините што се користат за еколошка козметика. Брзината на екстракција ќе зависи од количеството и достапноста на маслото во секое индивидуално ткиво на семето

или плодот. Врз екстрахирачките способности на растворувачот ќе влијаат и големината на клетките и дебелината на клеточните ѕидови. Односно, кај растителните клетки со подебели клеточни ѕидови, дифузијата на активните компоненти ќе се одвива потешко и целиот процес на екстракција ќе се одвива подолго и побавно. Колку што е поголема растворливоста на супстанциите во растворувачот, толку е побрза екстракцијата, и обратно. Вискозните масла формираат вискозни раствори кои потешко дифундираат низ мембраните со што се забавува екстракцијата. Врз екстракцијата влијае и количеството на вода во примерокот. Во мембраните на влажните семиња има повеќе вода и, бидејќи липидите се хидрофобни, нивната дифузија низ влажните мембрани ќе биде потешка. Општо земено, процентот на влага во маслодајните семиња, но исто така и процентот на влага во добиените масти и масла, е многу важен параметар што треба да се следи и да се одреди. Водата во масла за јадење влијае не само врз процесот на рафинирање и преработка туку и врз стабилноста на маслото за време на складирањето. Водата има ограничена растворливост во масла и маснотии (од 0,05 - 0,3 %). Во пракса, **содржината на влага во сувото рафинирано масло треба да изнесува < 0,01 %, а често и до 0,05 %.**

При класична екстракција на растително масло со органски растворувач, од недоволно разградени клеточни ѕидови, повеќето протеини што остануваат во остатокот од примерокот се губат заедно со растителните влакна и јаглехидратите на маслото. **Екстракцијата со вода** е постапка што може да се примени при екстракција на растителни протеини затоа што има само делумна разградба на клеточните ѕидови на маслодајните семиња. Сепак, во текот на овој процес, може да се формираат емулзии од видот масло-во-вода и одделни кремасти фази на масло и вода во кои протеините се разделуваат со дифузија. Ефикасноста на екстракцијата зависи од растворливоста на растителните протеини во водената фаза и може да се оптимизира со додавање на сол, промена на температурата и промена на pH вредноста. Таквите екстракти во форма на емулзии, капки од маслени екстракти во водена фаза или крем, може да се користат во прехранбената индустрија во диетални млечни пијалаци, мајонез, преливи за салата или во некои пекарски производи. Емулзиите добиени со екстракција на масло со вода сè повеќе се користат во производството на нови маслени суровини како и во дизајнирањето на прехранбени и козметички производи.

2.2.3. Течно-течна екстракција

Течно-течната екстракција е исклучително важна и многу честа сепарациона техника во која супстанцијата се дистрибуира помеѓу две **немешливи** течности. Растворената супстанција се екстрахира од еден во друг растворувач, бидејќи е порастворлива во вториот отколку во првиот растворувач. Двата растворувачи мора да бидат немешливи со цел да се формираат две одделни фази (два слоја). Тоа значи дека одлучувачки фактор ќе биде **релативната растворливост на анализот во двата немешливи растворувачи**. Во повеќето случаи, една фаза е секогаш водена (чиста вода, пуфер, електролит), односно **поларна фаза**, додека втората е секогаш некој органски растворувач, односно **неполарна фаза** (бензен, толуен, дихлорометан, хлороформ, етер и алифатични јаглеводороди) со цел да се воспостави двофазен систем. Како недостатоци може да се наведат формирањето на емулзии, лошо

одделување на фази, слаба можност за автоматизација и поврзување со други методи.



Слика 2.9. Течно-течна екстракција

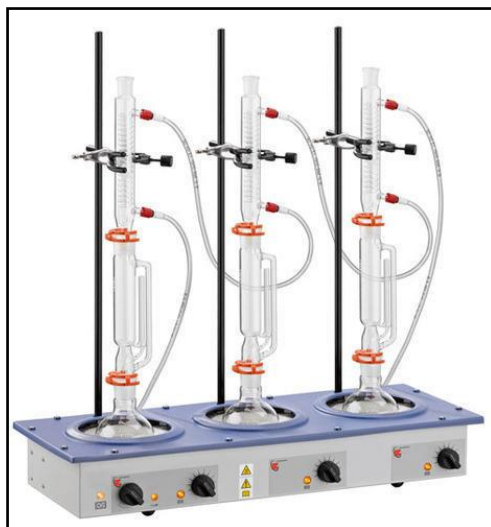
Процесот на течно-течна екстракција се изведува во неколку чекори:

1. Растворот на примерокот се подготвува во соодветен растворувач;
2. Со соодветна хемиска реакција (комплексирање, прилагодување на pH) се утврдуваат условите за максимална разлика во растворливоста на анализот меѓу двете (немешливи) фази;
3. Се додава вториот растворувач кој е немешлив со првиот растворувач при што се воспоставува двофазен систем;
4. Растворениот примерок се меша во затворен сад (одделителна инка) сè додека не се воспостави рамнотежа;
5. Настанува раздвојување на фазите.

Течно-течната екстракција со емулзии, исто така, се користи пред да се одреди содржината на манган и хром во маслата за јадење, со електротермална атомска апсорпциона спектрометрија (ETAAS). Емулзијата на вода и масло се подготвува со мешање на примерок од масло со мешавина на киселина (HNO_3) и сурфактант за да се добие дисперзија на две немешливи течности, при што маслото се дисперзира во форма на ситни капки. Екстракцијата на фосфолипиди, токоферол и шеќер од сончогледови семки со мешавина од етанол и хексан се врши со загревање на температура од 50-60 °C. Со екстракција на етанол, квалитетот на добиеното масло се подобрува и полесно може да се оддели фазата во која се наоѓаат фосфолипидите.

2.2.4. Екстракција по Сокслет

Името на оваа екстракција потекнува од името на научникот кој ја вовел во пракса во 19 век, барон Вон Сокслет (Baron Von Soxhlet). Во минатото овој метод доста интензивно се користел сè додека не се појавиле помодерни техники за екстракција. Екстракцијата по Сокслет се изведува со помош на т.н. **Сокслетов апарат** (слика 2.10.).



Слика 2.10. Сокслетов апарат

Одредено количество на примерок за анализа, иситнет во форма на прашок (со изедначена иситнетост), се одмерува на вага и се пренесува во капсула од целулоза, односно филтер хартија. Капсулата со примерокот се става во екстракторот (средишниот дел од Сокслетовиот апарат) кој потоа се спојува со ладилникот и тиквичката. Од горната страна на ладилникот преку мала инка се додава растворувачот, при што се полни екстракторот додека да прелее во тиквичката. Потоа се додава уште малку растворувач, така што вкупниот волумен во тиквичката да исполни 2/3 од неа. Загревањето на тиквичката се врши на водена бања, а притоа за цело време низ ладилото протекнува вода. Загревањето се подесува така што капките од растворувачот едвај се бројат, но да не течат во непрекинат млаз. При загревање пареите од растворувачот доаѓаат во ладалото, се кондензираат и паѓаат врз примерокот во капсулата, при што на тој начин од него се врши континуирана екстракција на активната компонента од растителниот материјал. Екстракцијата вообичаено трае 3-6 часа, при што на крајот од екстракцијата растворувачот кој се собира во екстракторот треба да се обезбодат (што покажува дека екстракцијата е целосна).

- **Недостатоци:** на зголемена температура може да дојде до деградација на термолабилните компоненти или на лесно испарливите состојки.
- **Предности:** овозможува целосна екстракција и се добива голема количина на екстракт.

Принцип на екстракција по Сокслет

Во апаратурата е поставена тиквичка со кружно дно од која кружи загреан растворувач за екстракција низ примерокот кој е поставен во **стаклен или целулозен цилиндар** на горниот дел на апаратурата. Парите на растворувачот се кондензираат во капки во **ладилник** кој е поставен на самиот врв на апаратурата и се враќаат (капат) низ примерокот, па на тој начин го екстрахираат анализираниот од примерокот.

Постепено апаратурата се полни со растворувачот, а паралелно се полни и сифонската цевка. Кога ќе се наполни, тогаш растворувачот од горниот дел оди во тиквичката. Циклусот се повторува неколку пати на одредени временски интервали. Екстрахираните аналити имаат повисока точка на вриење од самиот растворувач со кој се врши екстракцијата, па се собираат во тиквичката, додека растворувачот за екстракција повторно испарува на дадената температура и се користи за следен циклус на екстракција. Во контролирани услови на екстракција, анализот не се распаѓа и нема поголеми загуби. Постапката не е погодна за лесно испарливи аналити, бидејќи се користат високи температури, па може да дојде до губење на анализот во текот на целиот процес. Недостатоци на овој вид на екстрактивна постапка се големите количества на растворувач за екстракција и долготраењето на целата постапка.

2.1.5. Забрзана екстракција со растворувач

Екстракцијата со зголемен притисок и температура е метод на екстракција претставен од Дионекс (*Dionex*) во 1995 година. Примерокот помешан со средството за сушење се става во дел за екстракција, најчесто изработен од нерѓосувачки челик и е подесен под притисок, потоа се загрева и се полни со растворувач за екстракција. Добра ефикасност при екстракција се постигнува со употреба на органски растворувач на температури над точката на вриење на растворувачот и зголемување на притисокот со што се овозможува подобра пенетрација на растворувачот во примерокот. Зголемената температура ја зголемува стапката на дифузија, влијае врз вискозноста и напонот на површината на растворувачот и физичките својства на примерокот, врз подобра интеракција со растворувачот, а со тоа забрзување на екстракцијата. Електричната ќелија од нерѓосувачки челик може да работи на температура до 200 °C и притисок до 20 МПа. Главните недостатоци на методот се што по екстракцијата потребно е дополнително чистење на екстрактот. Исто така, на високи температури можно е распаѓање на термички нестабилни аналити.

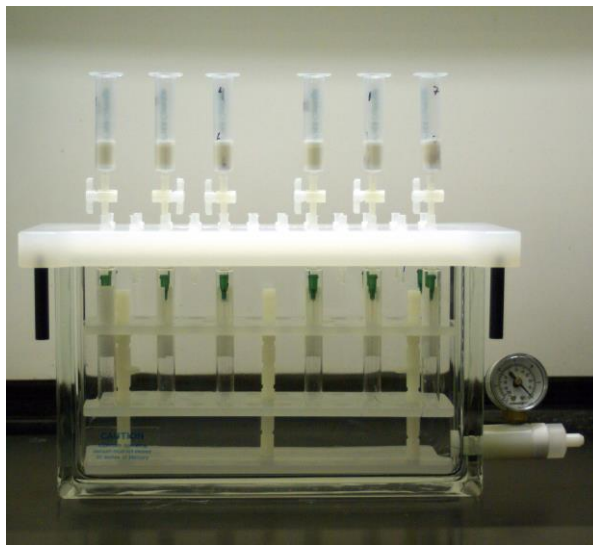
2.2.6. Цврсто-фазна екстракција

Цврсто-фазната екстракција е процес на екстракција при кој раствори или дисперзни системи се апсорбираат на цврст активен носач. Во споредба со течнотечната екстракција, овој процес е побрз, а издвојувањето на аналитите е подобро и поефикасно, има добра селективност и користење на помалку штетни растворувачи во процесот. Процесот на екстракција на аналити се состои во поминување на примерокот низ активен сорбент, сместен на мембраната, во микроколоната или дискот.

Кога се користат микроколони, постапката се нарекува **цврсто-фазна микроекстракција**. Цврсто-фазната микроекстракција врши селективна сорпција на целните аналити од различни примероци на активен слој на сорбент, нанесен на влакна од топен силикатен гел без употреба на органски растворувач и директна десорпција во инјекторот за хроматограф. Селективноста на екстракцијата зависи од видот на влакната и видот на сорбентот.

Цврсто-фазната екстракција се состои од четири основни чекори:

1. Кондиционирање на колоната, т.е. растворање на сорбентот при што колоната се мие со соодветен растворувач и подготовка за интеракција со анализот;
2. Поминување на примерокот низ цврстата фаза при што анализот се врзува за површината на сорбент, т.е. задржување;
3. Исплакнување на сорбентот со соодветен растворувач, се отстрануваат непосакувани интерференти кои може да бидат пречка во понатамошниот процес, а потребниот анализ останува врзан за цврстата фаза;
4. Елуирање на анализот (десорпција на анализот) со соодветен елуент;



Слика 2.11. Цврсто-фазна екстракција

Ефикасноста на екстракцијата на анализи во цврста фаза зависи од:

- рН вредноста;
- јонската јачина;
- поларноста на растворувачот елуиран од анализот;
- стапката на проток;
- физичко-хемиските својства на сорбентот.

За да се забрза процесот, екстракцијата може да се изврши на повисок притисок, зголемена температура, центрифугирање или со примена на вакуум, ултразвук или микробранова печка. Квантитетот на апсорбираниот анализ зависи од дебелината на активниот слој пресметан преку коефициентот на апсорбентна партиција.

Принцип на цврсто-фазна микроекстракција

Во овој метод се користат т.н. микроекстрактивни влакна (SPME - Solid Phase Micro Extraction) со кој се екстрахира анализот (на пр. етерични масла). Количеството

на екстрахируваниот аналит е пропорционално со неговата концентрација во примерокот. По екстракцијата, микроекстрактивното влакно се внесува во инјекторот на некој инструмент за сепарација (гасен хроматограф) каде се одвива десорпција на аналитот и негова понатамошна анализа.



Слика 2.12. Цврсто-фазна микроекстракција

Постапката за цврсто-фазна микроекстракција најчесто се користи за испарливи и термички нестабилни соединенија во примероците на масло. Одредувањето на испарливи компоненти е многу важно за квалитетот на маслото, бидејќи тие најчесто се формираат при пероксидација на маслото. Еден од поважните методи што се користи е т.н. **headspace цврсто-фазна екстракција (HS-SPME)**, а по одвојувањето се утврдува содржината на испарливите соединенија со методот GC-MS (гасна хроматографија – масена спектроскопија) или со методот на гасна хроматографија со серија диоди како детектор. При оптимизирање на процесот за ефикасно екстрахирање на аналит, важен е правилен избор на материјал.

2.2.7. Екстракција со суперкритични флуиди

Екстракцијата на масла во суперкритични услови е најнов и еден од најдобрите начини за добивање на висококвалитетни масла. Суперкритичната течност или течноста при температура и притисок над нејзините критични вредности покажуваат одлични екстрактивни својства. Всушност, се искористува својството дека **флуидите во супекритични услови се однесуваат и како гасови и како течности**. Повеќето суперкритични течности на собна температура се гасови, така што со намалување на притисокот во уредот за екстракција се преобразуваат во течности. Со прилагодување на температурата, притисокот и поларитетот, се постигнува селективна екстракција на аналити што е, исто така, најважната предност на екстракцијата на течности во суперкритични услови во споредба со другите методи на екстракција.

Суперкритичните течности ги заменуваат органските растворувачи како што се *n*-хексан, дихлорометан, хлороформ и други. Најчесто се користи **јаглерод диоксид** поради неговата безбедност, мала токсичност и изводливи суперкритични услови. Ова претставува современ начин на добивање етерични масла што наоѓаат примена најмногу за производство на адитиви за прехранбената индустрија (екстракт од ѓумбир, пиперка, целер). Најчесто користено екстрактивно средство е јаглерод диоксид поради низа предности:

- претставува природен производ;

- не е запалив и не е токсичен;
- лесен е за елиминација;
- лесно достапен;
- евтин.



Слика 2.13. Суперкритична флуидна екстракција на канабис

Овој начин на екстракција има предности во споредба со други методи за добивање на етерични масла. Критичната температура на јаглерод диоксидот се постигнува доста лесно ($T = 31,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Со многу мали поместувања во однос на критичните услови за работа може да се постигне саканата селективност и да се добијат етерични масла со бараните физичко-хемиски карактеристики. Добиените етерични масла се многу почисти во споредба со други методи за добивање.

- **Предности:** екстракцијата се изведува на пониски температури, во еколошки чисти работни услови.
- **Примена:** отстранување на кофеин од кафето; екстракција на дитерпенот со антитуморно дејство таксол од листовите и врвните гранчиња на тисата *Taxus brevifolia* L, Тахасеае; екстракција на хиперфорини од херба од жолт кантарион *Hypericum perforatum* L, Нуперикасеае.

Екстракцијата со суперкритични флуиди има голема примена во индустријата за добивање на различни видови растителни масла.

Како постапка за екстракција на **сончогледово масло** се користи јаглерод диоксид во суперкритични услови. При оптимизирање на процесот потребно е да се прилагоди оптималниот притисок, температурата, големината на примерокот и протокот на самата течност во суперкритични услови. На пример, најефикасна екстракција (54,37 %) на сончогледово масло била постигната на 80 °C, притисок од 400 бари, големина на честички од 0,75 mm, и со 5 % етанол и проток на јаглерод диоксид од 10 g/min.

Маслото од листовите на еукалиптус се екстрахира подобро со суперкритичен флуид (CO₂) во споредба со екстракција по Сокслет или хидродистилација. Со екстракцијата по Сокслет, ефикасноста на екстракцијата значително зависи од видот на растворувачот. Додавањето на етанол како модификатор (5 % или 15 %) при екстракција со суперкритичен флуид дава поголема ефикасност при добивањето на маслото од еукалиптус.

Лешник (*Corylus avellana* L.) е повеќегодишно растение чии плодови содржат масло до 60 %. Неодамна маслото од лешник започнува да се екстрахира со течност при суперкритички услови. Ефективна екстракција на масло од лешник (околу 33 %) е извршена во опсег на температура од 40 – 60° C и притисок од 15 - 60 MPa.

Семките од грозје, како секундарен производ при производството на вино, може да се користат за добивање масло, бидејќи тие содржат слободни масни киселини (линоленска и олеинска), стероли, моно- и диглицериди, токотриенол (посилен антиоксиданс од токоферол) и танини. Екстракцијата со суперкритични флуиди на масло од семе од грозје се врши под притисок од 28-55 MPa и температура од 40 °C. Во споредба со другите маслодајни растенија, семките од грозје имаат најмал принос на екстракт добиен при екстракција со суперкритични флуиди.

Екстракција на **бадемово масло** во суперкритични услови од мелени семки од бадем, исто така, е изведена со оваа постапка под притисок од 33 - 55 MPa и температура од 35 - 50 °C.

Семето од лен (*Linum uisitatissimum* L.) е една од најстарите култури што се одгледуваат на светскиот пазар и е едно од економски најважните растенија од кои се добива масло. Семето од лен е богато со масло кое содржи биоактивни соединенија како што се есенцијални масни киселини, протеини, влакна, флавоноиди и фенолни киселини. Со екстракција на масло од семе од лен со употреба на CO₂ во суперкритични услови, при притисок од 30, 40 и 50 MPa, температури од 47- 52 °C, се добило само 28 % принос на ленено масло.

2.2.8. Микробранова екстракција

Оваа постапка започнала да се употребува во индустријата за храна кон крајот на 70-тите години на 20 век. Диелектричното греење зависи од способноста на материјалот да апсорбира микробранова енергија и да ја претвори во топлина. Микробрановите овозможуваат истовремено загревање на целиот волумен на примерокот и оштетување на водородните врски со поттикнување на ротација на дипол. Движењето на растворените јони ја зголемува интеракцијата на растворувачот и матрицата на примерокот и на тој начин стимулира растворање на анализот.

Постојат два вида на комерцијално достапни системи за екстракција со помош на микробранови: екстракција во затворени системи под контролиран притисок и температура, и екстракција во отворени системи при атмосферски притисок. Современите уреди за екстракција со помош на микробранови имаат многу добра контрола на притисокот и температурата со што се подобрува точноста и прецизноста на методот на екстракција.



Слика 2.14. Микробранова „сува“ екстракција (без растворувач)

2.2.9. Ултразвучна екстракција

Екстракција со помош на ултразвук е постапка што вклучува употреба на звучни бранови за да се екстрахира компонентата од примерокот. Најчесто користена е ултразвучна бања во која примерокот е потопен со соодветен растворувач. Екстракцијата со помош на ултразвук е поефикасна од класичната екстракција во колба со тресење или екстракција по Соклет, бидејќи е многу подобар контактот помеѓу цврстата фаза и растворувачот. Ултразвучните бањи често се користат во лабораториите, бидејќи се прифатливи и релативно евтини.

- **Предности** на процесот на екстракција со помош на ултразвук се неговата релативна брзина, едноставност, намалување на честичките на аналитите, забрзан пренос на масата на супстанцијата и релативно поволни инструменти.
- **Недостатоци** се тоа што е потребен голем волумен на растворувач и често се неопходни повеќекратни екстракции (да се повтори постапката неколку пати). Екстрактите мора да се филтрираат по екстракцијата.



Слика 2.15. Екстракција на есенцијално масло со ултразвук

3. Масла од групата на олеинска киселина

3.1. Маслиново масло

Производството на маслиново масло вклучува повеќе технолошки операции од кои најважни се: *миење и чистење на плодот, мелење на плодот, мешање, одвојување масло и одвојување масло од водата*. Целта на овие постапки е правилно да се подготви маслиновото тесто и да се извлече маслото. Најпрвин, маслинките мора да се прочистат од прашина пред производство и да се одделат од гранчиња, лисја, земја, камења и др. Исто така, важно е да се отстранат оштетените и ферментирани плодови. Поголемите гранчиња се отстрануваат со истурање маслинки во корпата за прием преку решетка, лисјата и помалите гранчиња се отстрануваат со прилив на воздух, а остатоците од почвата и пестицидите се мијат со краткотрајно натопување во студена вода. За да се добие хомогена маса потребно е да се смачка и исцеди маслиновиот плод, бидејќи на овој начин се ослободуваат капки масло од вакуолите на клетките. Хомогената маса е, всушност, маслиново тело составено од т.н. „растителна вода“, масло и комиње (цврст дел). За време на мелењето може да се формираат емулзии, кои се непожелни, па затоа е важно да се ослободи што е можно повеќе масло од пулпата и да не се распрска маслото во ситни капки. Доколку се распрска маслото во мали капки, ќе има намалување на привлечните сили помеѓу капките масло и со тоа помало отстранување на маслото од смелената маса. *Мелењето* се врши со помош на два вида машини:

- камени мелници (традиционален начин);
- метални мелници (чеканска мелница на плочи, валјаци и др.).

По мелењето се добива распадната маса од маслиновиот плод и семка што доаѓа до машината на *мешање*.



Слика 3.1. Производство на ладно цедено маслиново масло

Мешањето е многу важен процес на подготовка на маслиновото тесто за ефикасно извојување на цврстиот од течниот дел, но, исто така, е и операција што е неопходна при воведување метални мелници во производството на маслиново масло. Процесот се состои од континуирано и бавно мешање при кое се формира маслиново тесто. Неговата цел е да се зголеми количеството на „слободно масло“, односно да се

потисне емулзијата масло/вода што е можно повеќе со рекомбинирање на мали капки масло во поголеми капки. Машините за мешање и формирање на маслиново тесто се изработени од не'рѓосувачки челик, а мешањето се одвива во серија од 2-3 уреди. Машините за мешање имаат системи за греење со електрична енергија што го олеснува рекомбинирањето на малите капки масло во поголемите капки. Миксерите имаат и стаклени капацы на еден дел преку кои визуелно се следи процесот на мешање со почеток на издвојување и испливување на маслото на површината на тестото. Важно е миксерот да се одржува чист, а резервоарот треба редовно да се исплакнува со топла вода за да се одржи континуитетот на хигиената. Извлекувањето на масло од маслиновото тесто се состои од три принципи: притискање (цедење), центрифугирање и издвојување на масло. Процесот на раздвојување на цврста и течна фаза се врши со помош на хидраулични преси со кои мора да се исцеди масло од маслиновото тесто. Доколку издвојувањето на маслото се врши на традиционален начин со помош на преси, маслиновото тесто се става помеѓу филтри и метални дијафрагми и со помош на хидраулични преси од висок притисок (450 kg/cm^2) се цеди маслото.



Слика 3.2. Ладно цедене на маслиново масло

Цедењето дава висок принос на масло од 85 до 90 %. Брзината на цедењето и ефикасноста зависат од:

- својствата на маслинките - маслинките кои се „тешки“ за обработка обично имаат многу вода и малку масло. За да се подобри обработката на ваквите маслинки корисно е да се зголеми температурата и времето на мешање на тестото или да се додаде сув материјал (комиње) за дренажа;
- брзината на подигнување на клипот и времетраењето на притискањето – по постигнување на највисок притисок потребно е да се задржи тестото под овој притисок од 30 до 60 минути;
- најголемиот постигнат притисок и специфичниот притисок во комињето – најголем притисок што може да го постигнат современите преси е $350\text{-}450 \text{ kg/cm}^2$. Специфичниот притисок може да се движи од $80\text{-}250 \text{ kg/cm}^2$;
- начинот и бројот на слоевите на тестото кои се положени на хидрауличната преса - најдобри резултати се постигнуваат со два или три слоја тесто.

Релативно понов процес на добивање на масло е со *центрифугирање*. Центрифугирање е извлекување на течниот од цврстиот дел од тестото со помош на

центрифугална сила, благодарение на разликите во специфичната тежина помеѓу комињето, „растителната вода“ и маслото. Состојката што е најтешка останува еднадвор, а полесните фракции се задржуваат во внатрешноста на центрифугата. Подготвеното тесто се донесува во барабанот со помош на специјална пумпа со додавање на топла вода што го одделува тестото на два дела. Маслиновото тесто е поделено на два дела: маслото се естрахира во посебен дел, а смесата од комиње и растителна вода во друг дел. Со цел да се намали количеството на вода во комињето и подобро да се искористи маслото, потребни се постапки за „втора обработка“ на тестото. Примената на оваа постапка го намалува количеството на вода во комињето на 50 %, а вкупното искористување на маслото се зголемува на 93 до 97 %. Постојат три основни типа на центрифуги:

1. Класични центрифуги со три излези – главниот елемент на оваа машина е барабан што ротира со брзина од 3,500 – 3,600 вртежи во минута. Внатре во барабанот има завртка со помал број на вртежи и *фидер* – цевка која со помош на пумпа го носи маслиновото тесто во средниот дел на уредот и одделува три фази (масло, вода, цврсти честички);

2. Интегрални центрифуги со два излеза – со такви центрифуги завртката ротира многу побавно во однос на барабанот (за 18 – 20 вртежи во минута) така што приливот на маслиново тесто е побавен;

3. Факултативни две или три излезни центрифуги – главно се користат во опцијата за три излези. Центрифугирањето се изведува без додавање вода или со намален процент на додадена вода. Со вакви центрифуги важно е да се регулира брзината на вртење на завртката од управувачот на погонот.

Методот заснован на различната површинска напнатост што ја има маслото во однос на „растителната вода“ се вика *цедење*. Процесот се изведува во коритото со помош на ламели од не’рѓосувачки челик и се заснова на разликата во површинскиот напон помеѓу маслото и „растителната вода“. Металните не’рѓосувачки челични плочи ритмички се потопуваат во маслиновото тесто, а течноста што се лепи на нивната површина постепено се собира. Капките масло се собираат под првото корито, а самиот процес трае 30 минути. Во период од половина час, се исцедува околу 60 – 70 % масло од маслиново тесто. Овој дел претставува последен процес во преработката на маслинки. Од маслиновата шира се раздвојува масло и „растителна вода“, две течности со различна маса. Нивното одвојување може да се изврши со природно одвојување (декантација) што е многу бавно или со помош на вертикален центрифугален сепаратор каде се добива висококвалитетно масло. Овој брз процес бара ограничена работна сила и овозможува ефикасно отстранување на нечистотиите. Сепараторите се со различен капацитет и може да бидат опремени со специјална пумпа за извлекување на масло од шира. Раздвојувањето на растителната вода од маслото може да биде олеснето со додавање на топла вода на влезот од ширата на маслото во вертикална центрифуга. Свежото произведено природно маслиново масло не е целосно чисто и содржи променливи количества на други состојки (мали количини на „растителна вода“, органски и минерални нечистотии и активни супстанции), кои обично не надминуваат 0,5 %. Важно е правилно и

навремено да се отстранат овие остатоци од нечистотиите со цел да се намали појавата на непријатни органолептички својства. По обработката, маслото мора да се чува правилно за да се избегнат можните негативни ефекти врз квалитетот на маслото. Затоа потребно е да се обрне внимание на складирањето на маслото за да се зачуваат што е можно подолго оние карактеристики што ги имаме по извлекувањето од сепараторот. Најдоброто маслиново масло има зелена боја и не смее да има силен мирис и вкус, бидејќи тој вкус е најчесто одраз на заматеност. Просторот каде што се чува маслото треба да биде ладен, темен и сув, идеалната температура за складирање е помеѓу 14 и 15 °C. Резервоарите треба да бидат физички и хемиски инертни кон маслото за да се избегнат непосакувани вкусови и мириси во маслото. Како по правило, резервоарите за масло треба да се конструирани од материјал кој не пропушта масло за да може повторно да се користи по темелно чистење, да бидат инертни да не реагираат со масло што апсорбира мирис и компоненти од металот кои би го забрзале процесот на оксидација. Добиеното масло мора да се заштити од светлина и воздух и амбиенталната температура да биде приближно 10 °C. Заматеноста на маслиновите масла доаѓа од парчиња растително ткиво во суспензијата, капки од „растителна вода“ и восоци растворени во масло. Овие честички не успеваат да се одделат со центрифугирање и може да го нарушат квалитетот на производот за време на складирањето. Затоа маслото мора да се прочисти пред филтрирање. Маслиновото масло треба да се чува на температура до 15 °C за да не се забрзаат оксидативните и хидролитичките промени. На пониски температури, односно во фрижидер, дел од восоците и триглицеридите се кристализираат со појава на седименти, а таквото масло има оскудни органолептички својства. При природно бистрење на маслиновото масло талогот се одделува од маслото неколку пати за да се избегнат непријатни мириси и вкусови. Ако маслото е во помали резервоари, бистрењето (чистењето) може да се изврши со пренесување на маслото од полн во празен резервоар или со филтрација со употреба на филтри од земја, тафлон или целулоза. При индустриско производство, избиструвањето на маслото не е пожелно да се одвива спонтано и заматеноста на маслото се решава така што „суровото“ масло се центрифугира со голема брзина и/или се филтрира претходно третирано со дијатомејска земја со цел да се отстранат трагите од вода. Таквиот индустриски процес што се одвојува во еден премин се нарекува контролиран процес. Водата треба да се отстрани, бидејќи без неа ензимската активност во маслото е невозможна со што се минимализира развојот на непожелни мириси и вкусови на маслото. Количеството на кислород што ќе се раствори во маслото зависи од температурата, големината на контактната површина на маслото и парцијалниот притисок на кислород во просторот над маслото. Доколку кислородот се апсорбира во маслото, започнува процес на оксидација и се зголемува т.н. „пероксиден број“ кој е одговорен за ужегнување на маслото. Кислородот може да се отстрани со исфрлање на воздухот од резервоарот за масло и замена со инертен гас (азот) или со пренесување на маслото од еден во друг резервоар со помош на пумпи и систем што не го доведува маслото во контакт со кислород. И покрај сите преземени мерки, маслото секогаш ќе дојде во контакт со кислород веднаш по затворањето во шишиња или контејнери. Овој кислород ќе реагира со додадените природни или вештачки антиоксиданти (токоферол-витамин Е, бутил хидрокситолуен БХТ или бутил хидроксианисол БХА) од маслото и затоа маслото ќе биде стабилно подолго време.

Просториите за сладирање (магацини) со масло треба да бидат свежи, проветрени и затемнети со температура од околу 10 °C. Резервоарите за складирање на масло може да бидат подвижни или неподвижни. Кога се складира масло во мелници за неколку месеци, се препорачува да се изолира целиот простор за складирање, бидејќи со тоа се штити маслото од големи температурни промени. Материјалот за изработка на резервоарот треба да биде физички и хемиски инертен кон маслиновото масло со цел да се избегне апсорпција на нежелни мириси и вкусови. Маслото има својство на лесна и брза апсорпција на испарливи, мирисливи и липосолубилни материји. Затоа потребно е просторот во кој се чува маслото да биде ослободен од каков било мирис, непријатен или пријатен. Изборот на амбалажа при сладирање на масло е многу важен фактор за одржување на квалитетот на маслото. Амбалажата мора да го заштити маслото од светлина, топлина и кислород, но, исто така, и од мириси и околни загадувачи. Најчестите материјали се од не'рѓосувачки челик, лим, стакло и пластика. Во поново време се користат заострени резервоари од не'рѓосувачки челик за складирање на масло. На овој начин се одржува постојан квалитет на маслото. Важно е резервоарот да има помал волумен максимално исполнет со масло за да одржува што е можно помал контакт со воздух. Овие резервоари имаат вграден пловак што спречува маслото да дојде во контакт со воздухот. Металот е отпорен на механичко оштетување и корозија. Стаклото во темна боја со различни големини и форми е најпогоден материјал за амбалажирање на маслото. Стаклото е речиси идеален материјал за пакување затоа што е најинертно. Општо земено, храната спакувана во стакло останува апсолутно непроменета, природна и свежа. За разлика од другите материјали за пакување стаклото може целосно да се рециклира и повторно да се користи безброј пати со непроменет квалитет. Пластичната амбалажа е несоодветна за складирање на маслиново масло, бидејќи доведува до развој на непријатен вкус и мирис на маслото и го забрзува неговото расипување. Пластичните материјали не обезбедуваат целосна заштита од кислород, водена пареа и УВ зрачење. Ако се користи пластична амбалажа, мора да биде изработена од полиетилен со висока густина (ХДПЕ), поливинил хлорид (ПВЦ) и полиетилен терефталет (ПЕТ). ПЕТ амбалажата најмногу се користи поради фаворизираните визуелни и механички својства.

4. Масла од групата на еруична киселина

4.1. Масло од маслодајна репка (*Braasica campestris*, *Brassica napua*)

Маслодајната репка за првпат почнала да се одгледува на подрачјето околу Средоземното Море со медитеранска клима. Познати се повеќе видови на маслодајни репки, додека маслото добиено од маслодајна репка по удел на светско производство зазема петто место. Најголеми производители на маслодајна репка се Индија, Канада, Кина, Полска и Франција.

Во однос на хемискиот состав, маслодајната репка се состои од:

- Масло 50 %-49 %;
- Вода 5 %-10 %;
- Протеини 17 %-25 %;
- Целулоза 6 %-8 %;
- Пепел 5 %-4 %.

Карактеристиките на маслото од маслодајна репка се:

- Специфична густина на 25 °C 0,906-0,910;
- Индекс на рефракција n_D^{25} 1,470-1,474;
- Точка на топење (°C) 0;
- Сапунификационен број 167-180;
- Јоден број 79-108;
- Нерастворливи матери 0,5-1,5;
- Токоферол (вкупни) (mg/100 g) 55-88;
- Од нив алфа 30 %, гама 70 %;
- Фитостероли (%) 0,35-0,50.

Уште во 1940 година е откриено дека маслото од репка со висока содржина на еруична киселина го забавува растот и предизвикува одредени промени во срцето и црниот дроб. Бидејќи маслото од репка се троши многу во исхраната (веднаш по соја и сончоглед), непосакуваниот ефект на ова масло врз здравјето на луѓето предизвика големи полемики.



Слика 4.1. Масло од маслодајна репка (канола масло)

Несаканиот ефект на маслото од репка врз здравјето ѝ се припишува, пред сè, на еруичната киселина (C22:1 ω -9) чија содржина во маслото од репка од стари сорти

надминува 55 %. До неодамна, овие сорти се одгледувани како суровина за масло за јадење во голем број земји (Индија, Канада, Франција, Полска, Шведска итн.). Покрај тоа, маслото од репка содржи и околу 10 % еикозенска киселина (C20:1 ω -9) која, како еруцична киселина, се смета за непожелна во исхраната. Овие две масни киселини со долг синцир не се наоѓаат во масла за јадење од други маслодајни растенија.

Во поново време, пронајдени се сорти на репка чие масло содржи до 1 % еруцична киселина, а некои сорти даваат масло без еруцична киселина (0 % еруцична киселина). Овие нови сорти брзо ги заменија старите и денес во Канада, Шведска, Франција и други земји се одгледуваат само сорти од репка чие семе содржи масло < 1 % еруцична киселина.

Експерименталните резултати од животни кои се хранети со масло од маслодајна репка кое е богато со еруцична киселина (30-50 %) се поврзуваат со забавување на растот на животните, особено на младенчињата, а настануваат и биохемиски, морфолошки и функционални промени на некои органи, особено на срцето. Треба да се напомене дека маслото од репка се разликува од преостанатите масла поради релативно висок процент на стероли, посебно бразикастерол чиј процент се движи помеѓу 7-11 %. Маслодајната репка содржи 15-30 мг/г ензим **глукозинолат**, кој е непожелен придружник на семето. Овој ензим мора да биде деактивиран за време на обработката. Во зависност од квалитетот на семето, маслото од репка може да содржи од 17 до 31 ppm сулфур што го отежнува процесот на хидрогенизација, бидејќи предизвикува делумна инактивација на катализаторот.

5. Масла од групата на хидрокси киселини

5.1. Рицинусово масло (*Ricinus communia*)

Рицинусовото масло се добива од плодот на рицинус. Растението расте во тропски и суптропски климатски подрачја како повеќегодишно дрво. Рицинусот се одгледува од дамнешни времиња, а неговите плодови биле пронајдени за време на ископувањето на пирамидите во Египет. Следната табела го дава хемискиот состав на рицинус. Табелата покажува дека семето е многу богато со масло (~ 68 %) и протеини (~ 27 %), додека сите други супстанции се далеку помалку застапени. Наспроти ова, лушпата има најмногу целулоза и вода, што е вообичаено за лушпа и на други маслодајни семиња.

Карактеристики на рицинусовото масло се:

- Специфична густина на 25°C 0,945-0,965;
- Индекс на рефракција n_{20D} 1,477-1,799;
- Точка на топење (°C) (-10)-(-18);
- Сапунификационен број 176-191;
- Јоден број 81-88;
- Нерастворливи матери 0,3-0,4;
- Токоферол (вкупни) (mg/100 g) 50;
- Фитостероли (%) 0,5.

Содржи масни киселини:

- Палмитинска (%) 1-2;
- Олеинска (%) 4-5;
- Стеаринска (%) 1-2.



Слика 5.1. Суровини за добивање на рицинусово масло

Рициновото масло се разликува од другите масла поради тоа што се раствора во алкохол (поларен растворувач), а не во хексан. Исто така, мора да се знае дека семето, заради содржината на **рицин**, (1-3 %) има токсични својства и затоа не треба да се користи за исхрана на животните. Затоа ова масло не се користи за прехрана, туку во фармацевтската индустрија, најчесто за производство на лаксативи.



Слика 5.2. Масло од рицинус за медицинска употреба

6. Масло од групата на линолеинска киселина

6.1. Суровина за добивање на масло од сончоглед (*Helianthus annuus* L.)

Сончогледот, *Helianthus annuus* L., е една од четирите најважни суровини за производство на масло, а води потекло од Северна Америка. Традиционално го култивирале Индијанците и го користеле во диета, а потоа како лек и за боење. Сончогледот бил донесен во Европа од шпанските освојувачи, на почетокот од 16 век, и бил првично одгледуван како украсно растение. Многу подоцна, во 1716 година, во Англија бил доделен патент за употреба на сончоглед како суровина за добивање масло. Па, сепак, како суровина за производство на храна, сончогледот отсекогаш најмногу бил употребуван во Русија каде што Православната црква за време на постот забранува долг список на прехранбени намирници, а во краткиот список на дозволени намирници секогаш биле вклучени семки од сончоглед. Руските селани отсекогаш ја ценеле нутритивната вредност на сончогледот како маслодајно семе, а веќе во 1880 година сончогледот се одгледувал а површина од околу 150000 хектари. Првите обиди за зголемување на содржината на маслото во семки од сончоглед биле направени токму во Русија. Со вкрстување и производство на нови хибриди значително е зголемен процентот на маслото во семето. Денешните комерцијални хибриди содржат над 50 % масло во семе од сончоглед. Во денешно време, сончогледот се одгледува на површина од над 14,5 милиони хектари. Во најголем дел, околу 60 %, се произведува во Европа. Најголеми производители на сончоглед се Русија, Украина, Аргентина, Франција, Шпанија, САД, Кина, Индија, Турција, Романија, Унгарија и Бугарија.

6.1.1. Морфолошки својства на сончогледот

Сончогледот е едногодишно растение од семејството *цефалоподи*, со период на вегетација од 90 до 160 дена. Има силен и разгранет корен кој оди длабоко во земјата, што го олеснува издржувањето на суша. Главите опаѓаат, со дијаметар од 10 до 30 см. Коренот е добро развиен, има добра моќ на вшмукување и продира во почвата подлабоко од 2 m. Стеблото е тенко и со возраста станува густо, цврсто и дрвенесто. Сончогледот е кружен, шуплив, влакнест, расте до 4 метри во висина и 2 - 6 см дебелина. Лисјата се во облик на срце. Стеблото завршува со глава на која се наоѓаат жолти листови. Дијаметарот на главата може да биде 10 - 40 см, во зависност од сортата. Лушпата на зрната има црна боја. Лушпата од сончоглед може да биде монохроматска или шарена, со надолжни бели ленти.

6.1.2. Хемиски состав на семе од сончоглед и масло од сончоглед

Во однос на хемискиот состав, маслото од сончоглед се разликува најмногу во однос на уделот на масло и протеини во семето како и уделот на олеинска и линолеинска масна киселина во маслото. Според тоа, постојат два типа на сончогледово масло во однос на уделот на масло и протеини во семето и тоа:

- тип на сончогледово масло кое се користи за индустриско производство на масло (содржи околу 40 % масло);
- протеински тип на сончоглед кој се користи за производство на протеински производи (содржи околу 30 % масло).

Во однос на типот на маслото од сончоглед, постојат два типа на овој вид сончоглед:

- стандарден тип – содржи од 55 до 75 % линолеинска киселина;
- олеински тип – содржи од 80 до 90 % олеинска киселина.

Составот на масни киселини од сончогледово масло од ист тип варира во зависност од климатските услови. Од сите масла за јадење, сончогледот е најбогат со витамин Е и тоа α -токоферол, што е важен природен антиоксиданс. Исто така, содржи витамин А, витамини од групата Б и минерали калиум, фосфор, железо, натриум. Содржината на α -линоленска киселина е секогаш мала (под 0,1 %) и ако се појави оваа масна киселина во помал процент, тогаш станува збор за мешавини со масло од соја или масло од репка. Маслото од сончоглед мора да ги задоволува следните критериуми за да се класифицира како сончогледово масло и тоа:

- да има карактеристична боја;
- мирисот и вкусот да бидат карактеристични за сончогледово семе;
- да не содржи повеќе од 2 % слободни масни киселини (изразени како олеинска киселина);
- пероксидниот број да не надминува 7,5 mmol O_2/kg масло;
- да не содржи повеќе од 0,4 % вода и испарливи материи на температура од 105 °C;
- да содржи максимум 0,1 % нерастворливи нечистотии.

Неопходно е да се одржи висок квалитет на сончогледовото семе при производство, складирање, обработка, подготовка и спречување на контаминација од непожелни или токсични компоненти. За да се постигне тоа, мора да се внимава на:

- изборот на суровината;
- условите на производство на суровината;
- условите на берба, транспорт, чистење, сушење;
- примената на контролирани услови за складирање на суровината;
- постојана контрола на квалитетот на суровината пред и за време на обработката.

Со цел да се добие масло со најдобар квалитет, важно е да се собере сончогледово семе во *оптимално време на технолошка зрелост*. Во спротивно, квалитетот ќе биде помал, иако приносот може да биде повисок. Механичкото оштетување на клетките што содржат липиди ги активира хидролитичките процеси кои доведуваат до зголемување на киселоста на маслото, што негативно влијае врз

аромата (се добива ужегнат мирис и вкус). За целосна проценка на квалитетот на суровините се користат неколку методи: органолептички, физички, хемиски, биохемиски, микробиолошки и инструментални. Овие методи се важни за проценка на сензорните својства, квалитетот и хигиената.

Кај сетилните својства се испитува:

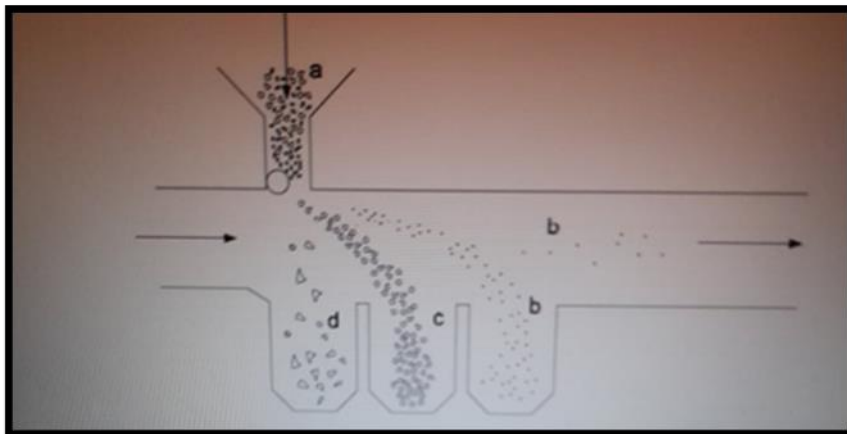
- боја – се определува со директно визуелно набљудување;
- мирис – се испитува со триење помеѓу дланките, па се мириса;
- вкус – се тестира со цваќање на исчистени и излупени семиња, во различни делови на усната шуплина, со затворена уста (тоа го практикуваат тренирани панелисти за сончогледово масло).

Секој примерок од семето од сончоглед мора да биде здрав за да не го загрозува здравјето на потрошувачот. Затоа, постојат посебни прописи кои ја регулираат содржината на патогените микроорганизми, пестициди, метали, токсични материи и сл.

При проценка на технолошкиот квалитет на суровината се испитува содржината на влага, масло и нечистотиите. Заради тоа, целта на првиот чекор, *чистење на семето од сончоглед*, е да се отстранат нечистотиите што може негативно да влијаат врз складираното семе. Нечистотиите може да бидат од минерално или од органско потекло, или делови од самите машини за чистење на семе, скршени семиња, лушпа и сл. Чистењето може да се изврши според следниве принципи:

- врз основа на разликата во големината на семето и нечистотиите;
- врз основа на различни аеродинамички својства на семето и нечистотиите;
- по форма;
- врз принципот на магнетизам;
- врз основа на разликата во специфичната тежина (флотација).

Чистењето на семето од сончоглед се изведува со рамни и тркалезни сита. Поради нееднаквите аеродинамички својства, нечистотиите може да се одделат од сончогледовото семе со дување на воздухот. Денес во индустријата се користат машини за чистење семе кои функционираат комбинирано со просејување и аерација. Сортирањето на семето се врши на **триери**. Овие машини се цилиндрични или ротирачки и имаат вдлабнатини на внатрешната површина. Сончогледовите зрна што одговараат на вдлабнатини по големина и форма, паѓаат во нив, и ако не одговараат на нивните димензии, тогаш испаѓаат од нив, се собираат на дното на цилиндерот, а потоа излегуваат од машината.



Слика. 6.1. Триер за сортирање на сончогледово семе

Зголемената содржина на влага во семето го намалува рокот на траење на сончогледовото масло. *Сушењето* може да се изврши по природен пат – со аерација – која трае подолго, или со повисоки температури, што е многу побрз процес. Според методот на снабдување и пренесување на топлина на материјалот што го сушиме, можни се три постапки за сушење:

1. Контактено сушење – материјалот е во директен контакт со топли површини;
2. Конвекциено сушење – најчеста постапка, материјалот се загрева со топол воздух;
3. Сушење со зрачење – користење на инфрацрвени зраци.

Магацините за сончогледовото семе може да се поделат на привремени и трајни. Под привремено *складирање* подразбираме крошни или јами и тие се користат за пократко складирање на семето. Бидејќи ова се магацини од отворен тип, штетниците се неизбежно присутни и се појавуваат непожелни промени во сончогледовите зрна. Постојаните магацини може да бидат подни и силосни. Денес, силосите се модерни механизирани складишта со постојана контрола на температурата и влажноста. Важно е да се напомене дека само сувите и ладените семиња може да се чуваат долго време. Сончогледовата школка лесно пука и лесно паѓа од јадрото. Скрамата на јадрото е многу чувствителна, па затоа *лупењето* треба да се направи непосредно пред понатамошна обработка. Причините за лупење се следниве:

- подобрување на квалитетот на маслото;
- зголемување на капацитетот и искористеноста на погачата;
- подобрување на квалитетот на погачата.

Мелење на сончогледовото семе се врши за да се уништат клетките на ткивото така што маслото може лесно да се отстрани од нив, а не само да се исцеди. За да се постигне оптимална големина на честички и рамномерно мелење, неопходно е да се одржи постојан режим на обработка. Дали суровината ќе се меле и до кој степен во производството на ладно цедено масло, зависи од видот и карактеристиките на пресата. Обично се врши грубо мелење, што се практикува на мелници со валјаци од

различен профил или на плочи. *Пресувањето* е технолошки процес во кој маслото се цеди од сончогледот со механички средства (притисок). Може да се направи со хидраулични или штрафовни преси. Континуирани преси со завртки се користат за т.н. претходно притискање, при што се отстранува само дел од маслото и за последно притискање, во кое се отстранува скоро целото масло, оставајќи како нус-продукт погача со мала содржина на масло (5-7 %). Следниот чекор е *стабилизирање* на сончогледово масло со додавање на природни или вештачки антиоксиданти. Автооксидацијата е главен фактор што влијае врз рокот на траење и употребливоста на растителните масла и мастите во храната, бидејќи тоа е најчестиот процес на расипување на маслото. Липидната автооксидација е природен процес што се одвива помеѓу молекуларен кислород и незаситени масни киселини, што резултира во слободни радикали и формирање на хидропероксици. Хидропероксидите се многу нестабилни соединенија кои се распаѓаат на нус-продукти, како што се алдехиди, кетони, алкохоли и киселини, што негативно влијаат врз мирисот, вкусот и квалитетот на маслото. *Антиоксидансите се соединенија кои го инхибираат процесот на оксидација и се користат за забавување на оксидацијата на маслата.* Антиоксидансите може да се поделат на примарни и секундарни. Примарните антиоксиданти може да реагираат со радикали на пероксид, пред да реагираат со незаситени липидни молекули за да ги рекомбинираат во постабилни производи. Секундарните антиоксиданти дејствуваат во други процеси, како што се врзување на метални јони, врзување на кислород, распаѓање на хидропероксици со нерадикални соединенија, апсорпција на УВ зрачење. Секундарни антиоксиданти се: каротеноиди, лимонска киселина, аскорбинска киселина и аскорбил палмитат. Дејството на антиоксиданси, кое се намалува со текот на времето, може да се зголеми и да се пролонгира со додавање на некои супстанции наречени **синергенци**, т.е. супстанции со одреден хемиски состав кои дејствуваат под одредени услови со активирање на антиоксиданти. Фосфорната, винската, лимонската и аскорбинската киселина може да дејствуваат како синергенци кои мора да бидат хемиски чисти и да не содржат онечистувања токсични по здравјето на луѓето. Дозволени количества на синергенци додадени во масла се движи од 0,005 % до 0,02 %. Во списокот на адитиви, тие се означени со броеви Е300 до Е321.

6.2. Суровина за добивање на масло од тиква (*Cucubita pepo L.*)

Денес во светот сè повеќе се води сметка технолошките постапки на преработка на суровините да бидат изведени на таков начин што нутритивно важните компоненти ќе бидат сочувани во готовиот производ во што е можно поголемо количество. Од таа гледна точка, кога е во прашање производството на нерафинираните масла за јадење, треба да се води сметка составот и квалитетот на семето, условите за складирање, подготовката за преработка и технолошките параметри при процесот на издвојување на маслото да бидат во функција на обезбедување на врвен нутритивен и хемиски квалитет, како и постигнување на одредени сензорни карактеристики на маслото.

Иако рафинираните масла за јадење се типични во исхраната на луѓето на ова поднебје, сè поголем простор и на нашата трпеза добиваат специфичните, деликатесни, ладно цедени и девствени масла, кои покрај тоа што го збогатуваат,

надополнуваат и го хармонизираат вкусот на храната, имаат и поволни ефекти врз здравјето на консументите.

Маслото од семки од тиква зазема посебно место меѓу ладно цедените масла кај нас, со оглед на тоа дека производството на ова масло има многу долга традиција на нашите простори. Имено, семката од тиква била првата маслена семенка, односно прва суровина за маслената индустрија, која дури по Првата светска војна го предала своето место на маслодајната репка и сончогледот. Во последните две децении се одгледува посебна сорта на тиква која се вика *маслена тиква*. Основната цел за производство на оваа сорта, пред сè, е производство на семе кое е исклучително богато со масло. За масовно производство, најчесто се користат две основни сорти на маслена тиква и тоа: маслена тиква чија семка е обвиткана со лушпа и тиква со гола семка која не е обвиткана со цврста, целулозна лушпа. Голосемената сорта се појавила како природна мутација пред повеќе од еден век во Австрија.

Во денешно време, маслото од семки од тиква се добива само со пресување и на нашиот пазар го има главно како ладно цедено масло. Производството на овие видови масла се врши единствено во погоните на минимасларите каде се користат преси со мал капацитет (6-40 kg/h) при што се пресува сурово, исушено семе, најчесто од голосемената маслена тиква. За производство на еден литар од ова специјално масло, во просек е потребно околу 2,5 kg семе, што претставува околу 30-40 парчиња тикви. За да ги има добиеното масло сите нутритивно важни компоненти во непроменет облик, битно е да се води сметка за начинот на пресување, односно температурата на цеденото масло да не е повисока од 50 °C.

Идеалниот состав на масните киселини и присуството на различни биоактивни состојки придонесуваат маслото од семе од тиква да припаѓа на групата на квалитетни масла со висока хранлива вредност. Редовна употреба на ова масло во исхраната има позитивен ефект врз здравјето на консументите, дејствувајќи антиинфламаторно, диуретично, антимикробно, врши блокада на слободните радикали, ублажувајќи ги негативните симптоми при бенигна хиперплазија на простатата, а има и благотворно дејство врз кардиоваскуларниот систем.

Покрај наведените нутритивно-фармаколошки својства, ладно цеденото масло од семки од тиква го карактеризираат и специфични сензорни својства, пред сè боја, мирис и вкус, кои во голема мера се разликуваат од преостанатите нерафинирани масла за јадење и воедно ова масло се става во групата на *деликатесни масла*.

При постапката на пресување, при преработката на семките од маслената тиква, останува *погача* како нус производ која најчесто, во зависност од квалитетот на појдовното семе, се користи за производство на храна за животните или за производи наменети за човечка исхрана. Погачата е богата со протеини, полифеноли, витамин Е (токоферол), есенцијални масни киселини и минерали, а во значаен процент може да содржи масло.





6.3. Таксономија и економско значење на маслената тиква

Тиквите спаѓаат меѓу најстарите одгледувани култури. Остатоци од семки од тиква најдени во долината на Оксака во Мексико датираат од пред повеќе од 1000 години. Според поголемиот број податоци во литературата, како земја на потекло на тиквата се наведува *Мексико*. Народите во Европа имале можност да ја запознаат дури по откривањето на Америка (Esquinas-Alcazar и Gulick, 1983; Decker, 1988; Merrick, 1990; Piperno и Stothert, 2003). Не е познато кога и по кои патишта тиквите стигнале на Балканот и во нашите краишта. Името „тиква“, што инаку се среќава во сите словенски јазици, потекнува од старогрчкиот збор „сикна“, со исто значење. Тоа упатува на претпоставката дека во нашите краеве тиквите биле пренесени преку Грција, по своја прилика од Мала Азија, каде руските истражувачки експедиции нашле извонредно богатство на форми, особено во рамките на видот *Cucurbita pepo* L. (Терпнер, 2000; Поповиќ, 2000). Денес, тиквите се наоѓаат меѓу најзначајните земјоделски култури во светот, а нивната голема предност се огледа во тоа што успеваат во различни агроклиматски услови и имаат разновидна употреба. Обичната тиква, *Cucurbita pepo* L., во филогенетскиот систем на билки, спаѓа во фамилијата *Cucurbitaceae* (Whitaker и Davis, 2000; Magdefrau и Ehrendorfer, 1988). Според најновата таксономија која ја дал Џефри (Jeffery/ 1990), фамилијата *Cucurbitaceae* се состои од околу 120 родови и 800 видови. Поделена е на пет подфамилии: *Fevilleae*, *Melothrieae*, *Cucurbitaceae*, *Sicyodeae* и *Cyclanthereae*. Најзначајните родови кои се одгледуваат се *Cucurbita*, *Cucumis*, *Citrullus*, *Lagenaria* и *Luffa* која припаѓа на подфамилијата *Cucurbitaceae* и *Sechium*, кој припаѓа на подфамилијата *Sicyoiodeae* (Muller и Pax, 1984; Jeffery, 1990; Терпнер, 2000).

Во табела 6.1. наведени се научните (латински), препорачаните народни и најчесто користените англиски имиња на оние тикви кои се одгледуваат на нашите простори.

Табела 6.1. Научни (латински), препорачани народни и најчесто користени англиски имиња на тиквите кои се одгледуваат на нашите простори (Berenji и Sikora, 2011)

Научно (латинско) име	Препорачано народно име	Најчесто користено англиско име
<p><i>Cucurbita pepo</i> L.</p> 	Обична тиква	Pumpkin, squash
<p><i>Cucurbita maxima</i> Duchesne</p> 	Тиква	Squash, pumpkin

<p><i>Cucurbita moschata</i> Duchesne</p> 	<p>Мускатна тиква</p>	<p>Tropical pumpkin, squash</p>
<p><i>Cucurbita ficifolia</i> BouchÉ</p> 	<p>Смокволисна тиква</p>	<p>Fig-leaf gourd</p>
<p><i>Cucurbita argyrosperma</i> Huber</p> 	<p>Зимска тиква</p>	<p>Cushaw</p>
<p><i>Lagenaria siceraria</i> (Molina) Standl.</p> 	<p>Лејка</p>	<p>Bottle gourd</p>

Кон оваа група треба да се додаде и луфата, *Luffa cylindrica* Roemer, од чии плодови се вади месото во вид на сунѓереста маса прошарана со целулозни влакна. Кога ќе се исчисти од семето и по сушењето, се добива сунѓер, познат како **луфа**. (Hutchinson, 1967). Кај нас традиционално најмногу се одгледува обичната тиква, *Cucurbita pepo* L. Изразитиот полиморфизам значајно ја отежнува ботаничката, а особено практичната поделба на овој вид. Во табела 2 дадена е поделбата врз основа на ботаничките и готварските критериуми.

Табела 6.2. Систематска поделба на видот *Cucurbita pepo* L. (Popović, 2000)

Ботаничко име	Народно име	Употреба
<i>Cucurbita pepo</i> L.	Обична тиква	
1. ssp. flagelliformis m. (врежаста)	1. Полска тиква	За сточна и човечка исхрана

- var. citrullina	- сточна	
- var. tables	- сточна	
2. ssp. compactus (џбунасти)	2. тиквичка	Младите плодови се користат во готварството
- var. giromontia	- обична	
- var. patison	- како колач	
- var. cruknek	- извртена	
3. ssp. agrestis	3. Украсни тикви	За декорација

Според податоците од 1985 година тиквите во бивша Југославија биле одгледувани како меѓукултура, на околу 335.000 хектари, најчесто во централна Србија, каде речиси немало парцела на пченка без тикви и, главно, биле наменети за исхрана на домашните животни (Роровиќ, 2000). Денес во Србија маслената тиква се одгледува само заради производство на семето од кое се добива маслото, а површините под голосемената маслена тиква се 2-3.000 хектари, со тенденција за раст (Berenji, 2010). Како што наведува Караун (2002) во Европа во 2002 година, на 45500 хектари обработливи површини била засадена голосемена маслена тиква, додека на светско ниво, според податоците на ФАО, производството на тикви во 2002 година изнесувала 17 милиони тони. Вкупното производство на сите видови од родот *Cucurbita* (лубеници, дињи, краставици и тикви) било 156 милиони тони и го преминало производството на домати (108 милиони тони) и изнесувала околу третина од вкупното светско производство на компири (568 милиони тони). Денес тиквите во светот најмногу се одгледуваат во Америка, Мексико, Индија и Кина (<http://agalternatives.psu.edu/crops/pumpkin/pumpkin.pdf>).

❖ *Cucurbita pepo* L., обична тиква

Обичната тиква (*Cucurbita pepo* L.) е најраспространет вид на тиква и се одликува со бројни вариетети и форми, меѓу кои најпознати се: маслената тиква, сточната тиква, тиквички за јадење, цукини, патисон, украсни тикви, кривошии, стрејтнек итн. (Berenji, 2010).

❖ Маслена тиква

За разлика од сточната, маслената тиква првенствено се одгледува заради семето кое е богато со масло, додека срцевината на плодот е спореден производ.

Името „маслена тиква“ е погрешно, бидејќи не се работи за тиква (*Cucurbita maxima*), туку за обична тиква (*Cucurbita pepo*). Во тој случај и обичната и сточната тиква, во потесна смисла, може да се вбројат меѓу маслените тикви, со оглед на тоа што и семето на сточната тиква може да се искористи за добивање на масло. Маслената тиква го добила името по семето кое е богато со масло. Врз основа на изгледот на семките се разликуваат две форми на маслена тиква:

1. *Маслена тиква со лушпа* чие семе е обложено со цврста семена обвивка (лушпа) со бела или жолтеникава боја (**слика 6.1.а**). Семето најчесто се пече и се користи за грицкање или олупеното семе се употребува за добивање на масло. Во домашниот асортиман постои маслена тиква со лушпа „Оливија“, создадена во Институтот за земјоделство и градинарство во Нови Сад, Република Србија;
2. *Голосемена маслена тиква* се препознава по „голото“ семе, без цврста семена обвивка (**слика 6.1.б**). Првпат се појавила на просторите на денешна Австрија, во Штаерска, во осумдесеттите години на 19 век, како природна мутација. И денес традиционално најмногу се одгледува во Австрија и околните земји, Словенија, Унгарија, Германија и Хрватска. Заради популарноста на семките од тиквата и особено маслото во овој регион, појавата на голосемената форма веднаш е препознаена како предност која овозможувала полесно и поефикасно издвојување на маслото. Всушност, оваа природна мутација ја претворила тиквата во т.н. „масленарка“. Првата сорта на голосемена маслена тиква, „869 Feldkrbis“ се појавила во каталогот на семе од 1915 година (Terpner, 2000). Според податоците од 2006 година, *Cucurbita pepo convar. citrullinina var. styriaca*, во Австрија се одгледувала на 18151 хектари, со просечен принос на семе од 0,61 t/ha. Оваа сорта на тиква денес се одгледува ширум светот, вклучувајќи ја и Канада (Fruhworth и Hermetter, 2008). Кај нас се одгледува во северниот дел на Србија (Војводина), а во последно време почнува нејзиното одгледување во Босна и Херцеговина, Украина и Русија. Домашниот асортиман на голосемена маслена тиква ја сочинуваат регистрираните сорти „Олинка“, „Олеа“ и „Олимакс“, настанати во Институтот за земјоделство и градинарство во Нови Сад. Познати се и странски сорти од кои посебно се истакнуваат австриските селекции, пред сè „Gleisdorfer Ölkürbis“.

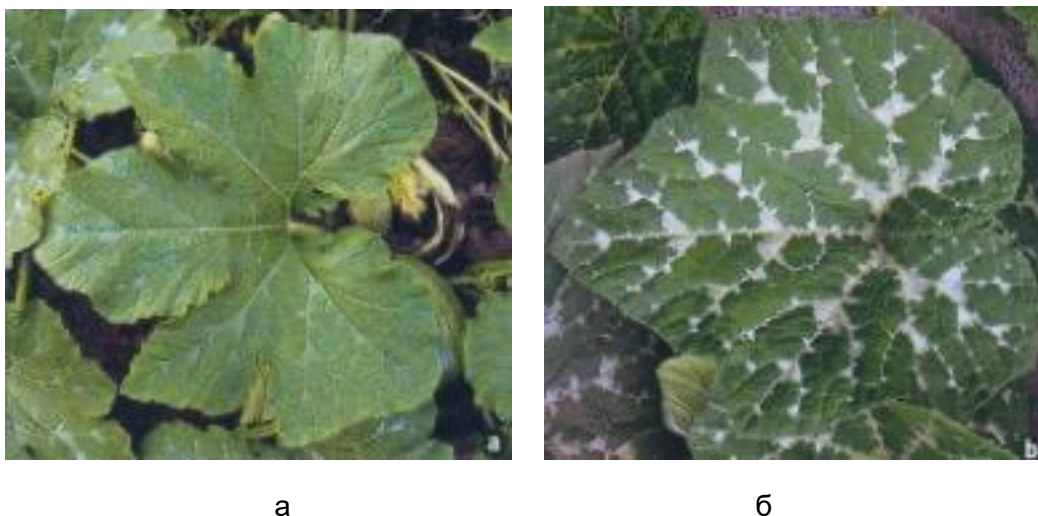


Слика 6.1. Семки на маслена тиква со лушпа (а) и голосемена маслена тиква (б)

Стеблото на тиквата е членковидно, а на него се разликуваат нодии и интернодии. Од нодиите излегуваат листовите, а од нивните пазуви, еднополови цветови. На нодиите се наоѓаат и метаморфозирани изданоци – ластарки. Во допир со

влажно земјиште од нодиите израснуваат адвентивни корени со кои билката се фиксира за земјиштето и прима вода и растителна храна. Маслената тиква се карактеризира со моноподијално разгранување на стеблото. Се издвојува главно стебло (главна осовина) кое на нодиите се разгранува на странични гранки (странични оски). Во зависност од должината на интернодиите на стеблото, се разликуваат три типа на раст на маслената тиква: *страничен*, *полустраничен* и *ползечки*. Поголемиот број на современи сорти од маслената тиква припаѓаат на полустраничниот тип на раст.

Листовите на маслената тиква се состојат од лисна дршка и лиска. Лиската е голема, засечена најчесто на пет дела. Површината на лиската може да биде еднобојна, (слика 6.2а) или флекава (слика 6.2.б).



Слика 6.2. (а и б) Површина на листови на тиква (*Cucurbita pepo* L.)

Цветовите се еднополови што значи дека на секое растение се образуваат посебно женски и машки цветови (слика 6.3. а и б). Женските цветови лесно може да се препознаат по кратката дршка и толчник со плодник – проширување под круната – во кој се наоѓаат семените зачетоци. За разлика од женските, машките цветови се развиваат на долги дршки и, секако, немаат плодник. На секое растение се формираат голем број цветови кои цветаат сукцесивно. Еднаш кога ќе прецвета, цветот повеќе не се отвора. Во тек на цветањето се отвора круничката со карактеристична лимонска жолта боја, по што парцелите од маслени тикви во цвет се јасно воочливи уште од далеку (жолт аспект).



Слика 6.3. Женски (а) и машки (б) цвет на тиква

Плодот на маслената тиква е сочен плод, *бобинка*. Обликот на плодот зависи од сортата, лопатест или сплескан, поретко валчест. Просечната маса изнесува 2 - 4 kg, додека кај некои видови како што е *Cucurbita maxima*, масата на плодот може да биде значително поголема. До сега најкрупниот регистриран плод тежел 823 kg (<http://www.pumpkinook.com/giants/giantpumpkins.html>).

Најтешкиот плод во Европа е измерен во Белгија, 444 kg (<http://www.agalternatives.psu.edu/crops/pumpkin/pumpkin.pdf>).

Егзокарпот е сраснат со „цветната ложка“ и ја сочинува т.н. кора на плодот. Кората на плодот на сите познати сорти на маслена тиква е мазна. Бојата на кората на младиот плод е зелена, а зрелите плодови се обоени со различни нијанси на жолта, портокалова или зелена боја, еднобојни, прошарани или со пруги (слика 4). Под кората се наоѓа мезокарп со ендокарп, кој го сочинува сочниот дел, т.н. месо на плодот. Дебелината на месото на плодот на маслената тиква со кора е околу 3-8 cm.



Слика 6.4. Разноликост на бојата на плодот *Cucurbita pepo* L.

Внатрешноста на плодот го исполнува ткиво, плацента, во кое се наоѓаат семки кои најчесто се бели, по облик се јајцевидно-плоснати, на работ делумно задебелени и на врвот малку зашилени (Begenji, 2010). **Семето** на маслената тиква често погрешно се вика „тиквено“ или „тиквени коски“ или „тиквено семе“. Предложено е името „семе од маслена тиква“ (Begenji, 1994). Семето од маслена тиква го сочинува семената

обвивка, остатоци од нуклеусот и ендоспермот, два котиледона (ембрионални листови) и клица. Клицата е сместена на самиот врв на семето. Обвивката на семето популарно се нарекува *лушпа* и е повеќеслојна. Кај маслената тиква со лушпест површински слој, семената обвивка е тенка мембрана – епидермис (1). Трите средни слоја го сочинуваат хиподермисот (2), склеренхим (3) и паренхим со лакуни, т.н. аеренхим (4). Склеренхимот се состои од слој на механички клетки – склереиди, чии ѕидови се задебелени и одрвенети (лигнифицирани) давајќи ѝ цврстина на лушпата. Внатрешниот слој на семената обвивка е тенок хлоренхим (5), со зелена боја, со тенок внатрешен епидермис (6), кој налегнува на остатоците од нуклеусот и ендоспермот (Berenji, 2010). Сите наведени слоеви на семената обвивка постојат и кај голосемената маслена тиква и сите заедно сочинуваат тенка, мека мембрана. Зелената боја на семките на голосемената маслена тиква потекнува од *хлоренхимот*. Со триење лесно може да се отстрани површинската тенка, мека мембрана, дел од семената обвивка, а со појакото триење се отстранува и холренхимот кој во вид на зелен слој ги препокрива котиледоните кои се со бела боја. Од тоа се гледа дека семето на голосемената маслена тиква, всушност, не е „голо“, туку е покриено со остатоци од семена обвивка. Правилното име за маслената тиква со лушпа би бил *маслена тиква со цврста семена обвивка*, а за голосемената маслена тиква, *маслена тиква со мека семена обвивка*. Во еден плод од маслената тиква се наоѓаат околу 400-500 семки. Масата на сувото семе по плод е околу 80-120 g. Вообичаениот принос на влажното семе од маслена тиква е 1000-1400 kg/ha, од кое со сушење на 7-8 % влага во семето настанува принос на суво семе од 500-700 kg/ha. Во однос на ова, просечно, приносите може да бидат и значително поголеми (800-1000 kg/ha суво семе, па и повеќе), но и помали, во зависност од сортата, условите на надворешната средина и применетата технологија на производство. Приносот на т.н. „месо“ од плодот е 50-60t/ha (Berenji, 2010). Меѓутоа, доколку теоретскиот принос на маслото од маслена тиква се спореди со приносот на масло од другите маслодајни растенија, се гледа дека значајно заостанува во споредба со нашата традиционална маслена култура – сончогледот. Имајќи на ум дека во малите погони за добивање на масло од тиква се постигнуваат мали искористувања (обично од 100 kg зрна се добиваат околу 37- 45 литри масло), од површина по хектар може да се смета за околу 370 - 450 литри масло од тиква. Меѓутоа, понискиот принос на масло соодветно е компензиран со повисоката цена на маслото од тиква во споредба со преостанатите нерафинирани масла.

Маслената тиква главно се одгледува во чист посев, пред сè заради добрата откупна цена и можноста за извоз на семето. Технологијата за производство на чист посев на маслена тиква е добро разработена. Маслената тиква во чист посев се сее на крајот на април или почетокот на мај. Третманот на посевот се состои во обработка и прекопување, сè додека лозите не ја покријат земјата. Поволна е околноста што маслената тиква во нашите услови нема економски значајни болести или штетници. Од болестите треба да се спомене пепелницата, гниењето на плодот (антракноза), чиј предизвикувач е *Colletotrichum lagenarium* и вирусите. Против овие болести во праксата не се спроведуваат мерки на хемиска заштита и лесно може да се задоволи условот на „еколошко производство“, т.е произведеното семе од маслената тиква да биде без траги од пестициди и други штетни материи. Семето од маслена тиква обично се вади на парцели или плодовите се пренесуваат до собирно место.

Механизираното вадење на семките се состои од собирање на плодовите во ленти на нивата, а потоа рачно се уфрлаат во комбајн или тој сам ги подига, дроба и со тресење го одвојува семето од преостанатото месо. По механизираниот вадење, семето се мие, суши и соодветно се складира до моментот на употреба (Berenji, 1988; Berenji 1989; Berenji, 1994).

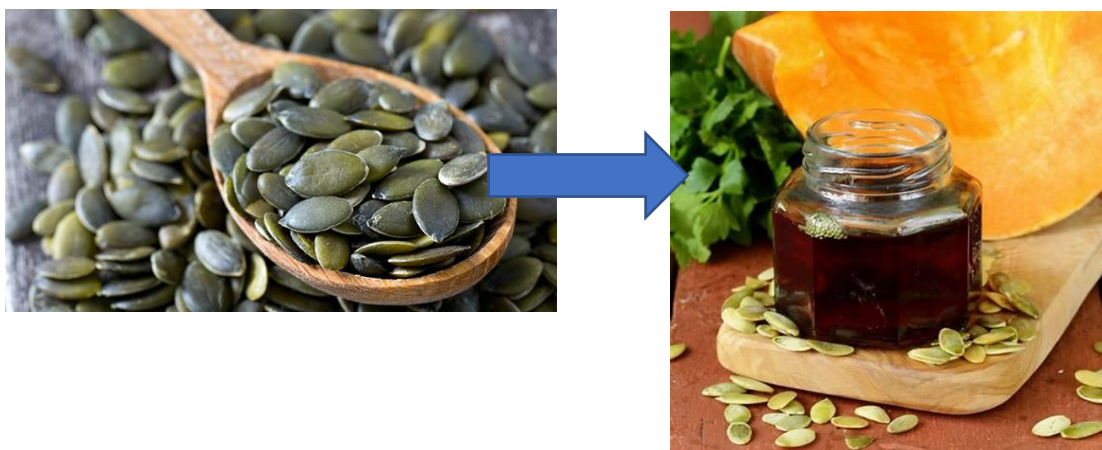
6.4. Главни компоненти на маслото од семки од тиква

Во педесеттите години на минатиот век, започнале истражувања за врската помеѓу факторот на исхрана и одделни болести, врз чија основа Кејс (Keys) и соработниците (1957) воочиле врска помеѓу составот на холестерол и видовите масти кои се внесуваат со храната, од една страна, и појава на срцевите болести, од друга страна. Врз основа на овие истражувања, донесени се првите препораки за намалување на внесот на масти во исхраната, пред сè заситени масти и холестерол. Четириесет години подоцна, спроведени се две обемни студии – Nurses' Health Study и Health Professionals' Follow-up Study – во кои, во повеќегодишните истражувања, учествувале повеќе од 121000 испитаници. Врз основа на овие студии, донесен е заклучок дека превенцијата за кардиоваскуларни заболувања во голема мера зависи од балансираниот начин на исхрана и стил на живот. Според резултатите на првата студија, вкупните количества на масти немаат значајно влијание врз ризикот од кардиоваскуларни заболувања, но типовите на одделни масти, посебно заситените и т.н. -*trans* масни киселини, се во значајна позитивна корелација со зголемениот ризик. Истовремено со истражувањата за влијанието на липидите од храната на зголемениот ризик од кардиоваскуларни заболувања, истражувани се и поволните физиолошки ефекти на одделни липиди врз здравјето на луѓето. До 1929 година се верувало дека липидите имаат само енергетска улога во организмот, а истата година Бур ќе открие дека есенцијалните масни киселини се неопходни нутриенти за човекот (Šobajić, 2003a; Šobajić, 2003b).

Маслото од семки од тиква припаѓа на групата на масла со високи биолошки вредности поради поволниот состав на масните киселини и присуството на бројните компоненти кои покажуваат позитивни ефекти, како што се антиинфламаторен, диуретски, антимикробен, блокирајќи ги слободните радикали и слично. Составот на масните киселини може да варира во зависност од повеќе фактори како што се сортата, местото каде што се одгледуваат тиквите, климатски услови, стадиумот на зрелоста, постапката за добивање на масло и др. Најголем удел има линолеинската, олеинска и во помало процент α -линоленска киселина (Griffith и соработници, 1997; Younis и соработници, 2000; Siegmund и Murković, 2004). Според повеќето податоци во литературата, најзастапени масни киселини во маслото од семки од тиква се линолеинска, олеинска, палмитинска и стеаринска. Овие четири масни киселини сочинуваат 98 % од вкупното количество на масни киселини, додека количеството на преостанатите масни киселини е помалку од 0,5 % (Murković и соработници, 2004; Nakić и соработници, 2006; Vujsinović и соработници, 2010).

Маслото од семки од тиква содржи повеќе од 80 % незаситени масни киселини. Посебно е високо количеството на полинезаситените масни киселини (PUFA) (45,6 %) во однос на мононезаситените МНК (MUFA) (35,9 %) и заситените ЗМК (SFA) (18,5 %)

масни киселини (Fruhirth и соработници, 2003). Содржината на мононезаситени и полинезаситени масни киселини може да варира во однос на сортата. Количеството на олеинска киселина било поголемо во однос на количеството на линолна киселина во маслото добиено од голосемени сорти, како наведуваат Накиќ и соработниците (2006), што се одразило и врз односот помеѓу мононезаситените спрема полинезаситените масни киселини. Односот на мононезаситени спрема полинезаситени масни киселини, исто така, бил повисок кај масла од голосемени сорти во однос на масла од сорти со лушпа (околу 0,75, односно 0,60). Со оглед на тоа што припаѓа на маслата со високо количество на незаситени масни киселини, маслото од семки од тиква се квалификува како идеална нутритивна вредна храна. Баш од таа причина, маслото од тиква се препорачува и како намирница која значително придонесува за подобро здравје на луѓето. Високото количество на линолеинска есенцијална масна киселина, е многу важна за нутритивната вредност на маслото од тиква. Линолеинската киселина е неопходна во човечкиот организам бидејќи е составен дел од клеточната мембрана, хормоните и витаминот Д (Fu i sar., 2006). Во метаболичкиот процес на линолната киселина, со делувањето на ензимите десатураза и елонгаза настанува дихомо-γ-линоленска киселина, која е прекурсор на простагландинот 1-серии кои се окарактеризирани како „корисни“ за разлика од простагландинот 2-серии кои се сметаат за „нездрави“ или „лоши“ и одговорни за хроничните воспалителни процеси и агрегацијата на крвните плочки. Со понатамошната десатурација од дихомо-γ-линоленската киселина настанува арахидонска киселина. Арахидонската е, покрај докосахекаенската киселина (ДХА, 22:6 n-3), многу значајна не само за функционирање и одржување на нервниот систем, туку и за пренатален развој на мозокот, што се одразува на нивото на интелигенција и способноста за социјално однесување во подоцнежниот живот. ДХА и арахидонската киселина се вградуваат во липидите на нервното ткиво и ретината и се пренесуваат преку плацентата од мајката на фетусот. Новите податоци укажуваат и на намалување на количината на ДХА и арахидонска киселина во мозокот при процесот на стареење (Haumann, 1997; Crawford и соработници, 1997).



Слика 6.5. Ладно цедено масло од семки од тиква

6.7. Сензорски карактеристики на ладно цедено масло од тиква

Сензорните својства (мирис, вкус и боја) на ладно цеденото масло од семињата од тиква се многу специфични и уникатни. За разлика од обичното масло од тиква, кое има изразена арома на „пржено“, ладно цеденото масло има арома која потсетува на суво сушено семе од тиква. Бојата на маслото е многу карактеристична и тоа е од посебно значење за потрошувачите. Започнува со нијанса на црвена, кафеава па сè до кафеаво-зеленкаста боја (табела 7.1.).

Примероците на масла од домашните самооплодувачки сорти и F1 хибриди на маслени тикви, во кој го вбројуваме и комерцијалниот примерок „K2“, типични за нашите простори, се многу слични на сензорните карактеристики и се карактеризираат со блага и пријатна арома. Мирисот има овошна нота, која потсетува многу на зеленото јаболко, вкусот е многу пријатен и асоцира на „месо“ од тиквата. Бојата е изразено црвенкаста со жолтеникаво-зеленкаста нијанса, а во тенки слоеви е повеќе жолтеникаво-зеленкаста. Во табела 7.1. се објаснети сензорните карактеристики на испитуваните примероци на маслото од тиква коишто се добиени со постапката со ладно цедене.

Табела 7.1. Опис на карактеристики на ладно цедено масло

Ознака на примерокот	Боја	Мирис	Вкус
OLINKA	Црвенкаста во дебели слоеви, жолтеникаво-зеленкаста во тенки слоеви на масло.	Има својства на исушени семки од тиква, овошје, потсетува на јаболко.	Својствен, пријатен, изразена арома на тиква.
SB	Црвенкаста во дебели слоеви, жолтеникаво-зеленкаста во тенки слоеви на масло.	Својствен на сурово семе од тиква, овошен, потсетува на јаболко.	Својствен, пријатен, изразена арома на тиква.
F1 OLINKA x G	Црвенкаста во дебели слоеви, жолтеникаво-зеленкаста во тенки слоеви на масло.	Својствен на сурово семе од тиква, овошен, потсетува на јаболко.	Својствен, пријатен, изразена арома на тиква.

F1 OLINKA x 371B	Црвенкаста во дебели слоеви, жолтеникаво-зеленкаста во тенки слоеви на масло.	Својствен на сурово семе од тиква, овошен, потсетува на јаболко.	Својствен, пријатен, изразена арома на тиква.
GLEISDORFER EXPRESS	Светло кафеава до црвенкаста.	Својствен на сурово семе од тиква.	Својствен на исушено семе од тиква.
GLEISDORFER DIAMANT	Темноцрвена.	Својствен на сурово семе од тиква.	Својствен на исушено семе од тиква и малку горчлив.
K2	Црвенкаста до жолтеникаво-зеленкаста во слојот.	Својствен на сурово семе од тиква.	Својствен на исушено семе од тиква.
OLIVIJA	Светло кафеава.	Многу благ.	Вкус на орев.
DAKI 802	Светло кафеава.	Многу благ.	Вкус на орев.
K1	Светло кафеава.	Многу благ.	Вкус на орев.

F1 хибридите по потекло од Австралија, „Gleisdorfer express“, „Gleisdorfer diamant“, се разликуваат според сензорските карактеристики помеѓу себе, но исто и од другите примероци за масла. Маслото од семките од тиквата „Gleisdorfer express“ има арома која е карактеристична на сурови семки од тиква, и неговата боја има карактеристично црвенкаста нијанса. Примерокот од маслото од семките од тиква од видот „Gleisdorfer diamant“ има специфичен мирис со изразена густина и вискозност. Мирисот е својствен на сурово семе од тиква, но на вкус има извесна горчина што е показател дека семето е релативно старо. Бојата на маслото е темноцрвена во дебелиите слоеви, а кафеаво-зелена во потенките слоеви.

Примероците за масла со потекло од семките од тикви со лушпа „Oliviја“, „Daki“ и „K1“ имаат изедначени сензитивни карактеристики. Аромата е својствена за маслото од тиквите со лушпа. Благ мирис, многу слабо изразен, а вкус многу пријатен, потсетува на орев и може да се каже дека е масло (за консумирање). Бојата е посветла во однос на примероците на масло кои потекнуваат од тиква-голица, светло-кафеава до црвенкаста. Разлиено во танок слој масло имало чиста светло зелена боја. Ова дефинира сензорска карактеристика на ладно цедено масло од семките кое се разликуваат од младото масло од тиква, што е во склад со податоците во литературата (Вујашиновиќ, 2010).

Сензорната карактеристика која маслото од тиква го одвојува од другите билни масла е, всушност, специфичната боја. Бојата на маслата од билки зависи од видовите и количеството на присутните пигменти, а најзастапени се каратеноидите и

хлорофилот. Во рамките на овие истражувања, како квантитативни и квалитативни карактеристики за бојата земени се β -каротини. Резултатите се прикажани во табела број 7.2. Содржината на β -каротини во овие масла од тиква се движело од 9,0 до 57,25 mg/kg масло. Овие вредности покажуваат значителни количества на β -каротини и до 10 пати повисоки во споредба со масло од сортата “Gleisdorfer diamant” .

Табела 7.2. Содржина на бета-каротин и хлорофил во масло од тиква

Ознака на примерокот	Бета-каротин (mg/kg)	Хлорофил (mg/kg)	Транспирација
Масло од голо семе од тиква			
OLINKA	26,1	3,34	12,75
SB	36,6	3,64	10,07
F1 OLINKA x G	35,2	3,76	8,90
K2	17,0	1,58	20,43
Масло од семе од тиква со лушпа			
OLIVIJA	23,3	1,96	13,21
DAKI 802	17,5	1,75	22,83
K1	9,5	1,26	34,11

Според овие табели и според овие податоци, може да се забележи дека значајни количества на β -каротини, па дури и до пет пати повеќе, имаат примероците со голо семе од тиква во споредба со примероците со семе од тиква кои имаа лушпа.

Сосема различна ситуација е со вкупниот хлорофил што во испитуваните примероци на масла бил присутен во 10 пати помали количества во споредба со податоците кои ги има во литературата за свежите масла од тиква. Содржината на вкунит хлорофил во испитуваните примероци на ладно цедено масло од тиква се движеше од 1,26 до 3,80 mg/kg. Причината е тоа што каратеноидите се доминантни пигменти во маслото од тиква, без разлика на тоа што семето од тиква има зелена боја, зашто таа боја не потекнува од молекула на хлорофил, туку потекнува од протохлорофил. Овој пигмент се разликува многу од хлорофилот. Меѓутоа, има податоци дека вкупното количество на хлорофил е 30,8 mg/kg, а ова укажува на тоа дека самата постапка при добивањето влијае врз содржината на овој пигмент во маслото од тиква. Просечното количество на хлорофил од маслата од голи семки од тиква е 3,19 и е речиси двапати повеќе во однос на содржината на маслата од семки од тиква кои се без лушпа, 1,16.

Во никој случај на овие податоци не може да се направи адекватно споредување, бидејќи нема литературно споредување за содржината на β -каротините

и вкупното количество на хлорофили на ладно цедено масло од тиква. Содржината на β -каротините е во позитивна корелација во споредба со содржината на вкупното количество на хлорофили.

Разликите во бојата се визуелно различни кај примероците, а резултатите од транспирацијата биле во широк опсег и се движеле од 0,5 до 3,14.

6.8. Масло од соја (*Glycine hispida*, *Soja maxima* L.)

Сојата (*Glycine hispida*, *Soja maxima* L.) е една од најстарите култивирани растенија. Одгледувањето на соја започнало во Јужна Азија, а потоа започнало да се шири низ целиот свет. Се култивира како земјоделска култура повеќе од 4000 години и низ вековите станала главен директен извор на храна за народите на Далечниот Исток. Денес, одгледувањето на соја најмногу е концентрирано во четири земји – САД, Бразил, Аргентина и Кина. Производството во овие земји изнесува околу 90 % од светското производство на соја. Сојата припаѓа на семејството легуминози (лат. *Leguminosae*). Тоа е едногодишно, исправено и разгрането растение, чии морфолошки својства варираат, во зависност од видовите и надворешните фактори. Разгранетото стебло на сојата може да порасне од 20 на 180 см во висина, а цврстиот и силен разгранет корен може да влезе во земјата до 2 м. Цветовите на сојата, како и цветовите на другите мешунки, се бели до бледо виолетови. Лисјата на сојата имаат едноставна градба и се покриени со влакна, како заштита од суша. Плодот на сојата е мешун, сличен на грашок, кој содржи од едно до пет зрна. Зрното на сојата, зависи од видот и тоа има различна форма, големина и боја. Според формата, таа варира од кружна до сплесната, додека бојата на семенскиот слој варира помеѓу жолта, зелена, кафеава и црна. За преработка најпосакувана е жолтата соја. Важноста на сојата произлегува од квалитетот на нејзиното зрно, па затоа таа е една од најважните протеински и маслени култури во светот. Сојата содржи 35-50 % протеини и 18-24 % масло, во зависност од видовите и условите за одгледување. Сојата е една од најкорисните земјоделски култури, бидејќи се користи за разни намени и во преработката може да се користи 100 %. Со квалитетот на протеините и високата содржина на масло, сојата е квалитетна замена за месо и нејзиното производство во светот секоја година расте.

Хемискиот состав на семе од соја е:

- Масло (%) 14,9-22,9;
- Протеини (%) 36,5-53,2;
- Целулоза (%) 4,3-7,6;
- Шеќер (%) 3,7-5,9;
- Пепел (%) 3,7-5,9.

Според Правилникот за масла и масти за јадење (ОГ 41/12), соиното масло е масло добиено од семе од соја (*Glycine max* (L.) Merr.). Во зависност од содржината на маслото во семето, соиното масло може да се екстрахира со ладно цедење или

екстракција со органски растворувач. Маслото од соја се состои од триглицеридни и неглицеролни соединенија. Пропорцијата на триацилглицерол во соино масло е од 94 до 99 %, додека остатокот се состои од неглицеридни соединенија (1-6 %). Доминантни масни киселини во соиното масло се линолеинската и олеинската масна киселина. Неглицеридни компоненти на соиното масло вклучуваат фосфолипиди, токофероли, пигменти, сквален и стероли. Според Хамонд (2005), процентот на фосфолипиди во вкупната фаза неглицерид е 3,7 %, токоферол 8,5 % и стерол 16 %. Доминантен токоферол е γ -токоферол, додека доминантен стерол е β -ситостерол.

Карактеристики на соиното масло се:

- Специфична густина на 25° C 0,917-0,921;
- Индекс на рефлексција n_{20D} 1,470-1,476;
- Точка на топење (°C) (-8)-(-18);
- Сапонификација број 189-195;
- Јоден број 120-141;
- Нерастворливи материи 0,5-2,0;
- Токоферол (вкупни) (mg/100 g) 83-168;
- Од нив алфа 27 %, гама 55 % и делта 18 %;
- Фитостероли (%) 0,15-0,40.

Стеролите (стероидни алкохоли) спаѓаат во групата на најистакнати биолошки соединенија, т.н. **стероиди**. Според хемискиот состав, стеролите се високомолекуларни циклични алкохоли, деривати на циклопентанофенантен. Заедничка структурна карактеристика на стеролите е тетрацикличниот прстенест систем, односно групата фенантен која се состои од три прстени на циклохексан и еден прстен на циклопентан. Претходник во стеролната биосинтеза е тритерпен сквален, кој е формиран со биосинтеза на помали терпеноиди, кои се добиени од ацетатни единици. Најраспространетиот стерол кај животински масти, т.н. зоостерол, е холестерол. Ретко се наоѓа во растенијата, иако е тесно поврзан со стигмастеролот, кој е важна состојка во растенијата. Тој е претходник на многу други стероиди, како што се машки и женски полови хормони. Од друга страна, **фитостеролите** се наоѓаат во повисоките растенија. Тие се поделени во две групи: стероли, кои имаат двојна врска во стеролниот прстен и станоли кои немаат двојна врска во стеролниот прстен. Хемиски, фитостеролите сосема малку се разликуваат од холестеролот. Единствената разлика е во страничниот синџир каде се одвива адиција на еден или два јаглеродни атоми на C24 и на алкил група на C24 која е карактеристична за сите фитостероли. Повеќето фитостероли се соединенија кои се состојат од 28-30 јаглеродни атоми и една до две двојни врски. Најчесто, едната двојна врска се наоѓа во стеролниот прстен, а другата во страничниот синџир. Досега се идентификувани околу 250 различни фитостероли, од кои најчести се кампестерол, β -ситостерол и стигмастерол. Во соиното масло доминантен е β -ситостерол.

Фитостеролите значително ја намалуваат апсорпцијата на ЛДЛ холестерол (липопротеин со ниска густина) во организмот, што директно влијае врз намалување на ризикот од атеросклероза. Кога метаболизмот на холестерол е нарушен, односно

кога толку многу холестерол се акумулира во телото, така што липопротеините со висока густина (HDL), кои го акумулираат неговиот вишок, повеќе не можат да го прифатат, ЛДЛ холестеролот се акумулира на ѕидовите на артериите и се создаваат згуснувања кои предизвикуваат атеросклероза и други кардиоваскуларни заболувања. Научниците се согласуваат дека земањето 2g стерол/станол на ден го намалува LDL холестеролот до 10 %. Фитостеролите, исто така, го намалуваат ризикот од кардиоваскуларни заболувања. Резултатите од клиничките студии покажаа дека 10 % намалување на ЛДЛ холестеролот може да го намали ризикот од кардиоваскуларни заболувања дури за 20 %. Најновите студиите покажале дека фитостеролите го намалуваат ризикот од карцином на дебелото црево, карцином на дојка и карцином на простата. Фитостеролите се чини дека се мешаат во прогресијата на туморот дејствувајќи врз хормоните за раст на ендокриниот тумор и го забавуваат туморскиот клеточен циклус. Исто така, фитостеролите од „африканска слива“ имаат корисен ефект врз бенигна хиперплазија на простатата (BPH), бенигно зголемување на простатата, вообичаено кај мажите над 50-годишна возраст. Имено, фитостеролите, активните супстанции на екстрактот од кора од африкански сливи, го инхибираат дејството на ензимот 5-алфа-редуктаза кој го метаболизира тестостеронот во дихидроксигестостерон. Бидејќи дихидротестостеронот е главната причина за раст на простатата, на овој начин се решаваат проблемите со бенигна хиперплазија на простатата, а следствено и на сите проблеми на уrogenиталниот тракт поврзани со простатата. Меѓу другото, стеролите покажуваат изразена антиоксидантна активност.

Аналитичките параметри што се користат за да се потврди автентичноста на соиното масло се, покрај составот на масни киселини и триглицериди, токофероли, токотриеноли и состав на стероли. Стероли во маслото претставуваат „отпечаток од прст“, бидејќи составот и количеството на стероли се специфични за секој вид на масло.

Масни киселини во составот на соиното масло се:

- Палмитинска (%) 7-11;
- Олеинска (%) 15-34;
- Стеаринска (%) 2-6;
- Лиолна (%) 43-57;
- Арахинска (%) 1-2;
- Лиоленска (%) 5-11.

Иако најголемо количество на масло во светот се добива од соја, сепак ова масло не може да се вброи во најдобри масла за консумирање. Во однос на органолептичките својства, ова масло потсетува на рибино масло што се поврзува со присуство на линолеинска киселина. За да се подобри вкусот и мирисот на соиното масло, се препорачува блага хидрогенизација. Со потопување во вода, семето од соја ја менува формата, се издолжува и добива форма на грав. Делот од зрното што е прицврстен на дното се нарекува **папок** или **хилум**. Обликот на хилумот варира од линеарно до овална, а бојата може да биде црна, кафеава, жолта, зелена и во други нијанси. Пропорцијата на јадрото во семето обично е 90-93 %, а лушпите варираат од 7-10 %. Содржината на маслото во житото варира во зависност од сортата и условите

за одгледување, најчесто во опсег од 12 – 24 %, додека во комерцијалните домашни сорти содржината на маслото се движи во опсег од 19 – 22 %. Покрај биолошки вредните компоненти, протеините и масла, семките од соја, исто така, содржат некои штетни, т.н. антинутритивни супстанции како што се инхибитори на протеазата, аглутинини во крвта (лектини), сапонини, супстанции што предизвикуваат гушавост, рахитис, алергии, или минерали со диуретична активност. Антинутритивните супстанции на сојата остануваат во погачата откако ќе се извлече маслото. Сепак, негативните ефекти на најважните антинутритивни супстанции може успешно да се отстранат со соодветен хидротермален третман при индустриска обработка. Ефикасноста на обработката редовно се следи преку активноста на уреаза или производи со инхибитор на трипсин. Според најновите истражувања, одредени специфични компоненти на соја, изофлавони, сапонини, фитати, фитостероли, фенолни киселини, инхибитори на трипсин, се многу важни додека присуство и активност на липоксигеназата е, исто така, многу важна во сојата, бидејќи директно влијае врз сензорна и оксидативна стабилност на соино масло и негови производи.

➤ Соја и генетски модификации

Развојот на генетскиот инженеринг овозможи модификација, клонирање и размножување на клетките и со тоа формирање на модифицирани верзии на гени. Земјоделството е едно од гранките во која практично се применуваат откритијата на технологијата на ДНК рекомбинација. Работата на генетска модификација на сојата се движеше во две основни насоки: наоѓање на отпорност кон хербициди и подобрување на хемискиот состав на зрното. Засега е постигнат многу поголем успех во правењето соја отпорна на вкупни хербициди. Истражувањата на подобрување на хемискиот состав на зрната со употреба на биотехнологија досега не дадоа спектакуларни резултати. Регистрирана е генетски модифицирана соја со висока содржина на олеинска киселина. Во моментов, најчестиот генетски модифициран вид е отпорен на **глифосат**, активната супстанција на хербицидот *Roundup*, произведена од мултинационална компанија Монсанто. Таквиот трансгенски вид се нарекува RR соја. Во 1999 година, површината на посевите на трансгенската соја во САД сочинувале 51 % од вкупната површина под соја, односно повеќе од 16 милиони хектари. Сепак, како што расте производството на генетски модифицирана соја, така расте и отпорноста на потрошувачи на ГМО храна, односно прехранбени производи што содржат генетски модифицирани растенија. Без оглед на законските прописи, дел од јавното мислење е против генетски модифицирана храна и голем број луѓе се подготвени да платат повисока цена за храна етикетирана како „генетски немодифицирани или органска“.

Суровото соино масло од соја со добар квалитет има темно жолта боја. Произведено масло од оштетени зрна може да има темно кафеава боја што е многу тешко да се отстрани. Маслото од соја поради релативно високата содржина на незаситени масни киселини, спаѓа во група на т.н. „полусуви масла“ и има своја намена за разни технички цели (мастила за печатење, алкидни смоли итн.). Суровото масло од соја добиено со процесот на екстракција се карактеризира со висока содржина фосфолипиди 1,5 - 3,5 г/л. Вкупни токофероли во рафинирано соино масло од домашни сорти изнесуваат од 938 - 1187 мг/кг, додека во маслото добиено со ладно цедење во количество од 965 - 1230 мг/кг. Во **табелата 7** се наведени главните физичко-хемиски карактеристики на маслото од соја.

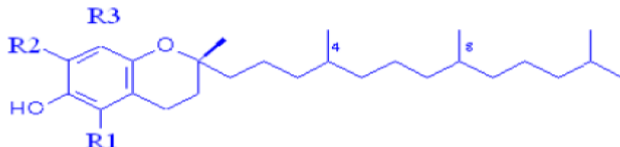
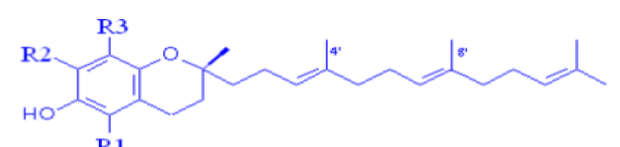
7. Неглицеридни компоненти на растителните масла

Под неглицеридни компоненти на растителните масла се подразбираат оние компоненти кои не се подложни на реакции со алкалии, т.е. сапонификација. Количеството на овие компоненти во мастите и маслата е низок и е во опсег од 1 до 2 %. Исклучок прават некои растителни масла, како што се масло од памук и соја, каде количеството на овие компоненти може да биде и повисок од 3,5 %. Неглицеридни состојки карактеристични за растителните масла и масти се токофероли, стероли, фосфатиди, пигменти, при што нивното количество значително варира во зависност од одредени фактори. Исто така, постојат и неглицеридни компоненти карактеристични само за одредени масти и масла, на пример **сезамол** во сезамовото масло, **госипол** во маслото од памук итн. (Dimić, 2005).

7.8. Токофероли и токотриеноли

Токоферолите и токотриенолите припаѓаат на неглицеридните компоненти на растителните масла чие количество и состав се многу важни, бидејќи влијаат врз биолошката вредност на маслото и оксидативна стабилност. Позната е група од осум супстанции кои претставуваат група на природни токофероли и токотриеноли. Членовите на секоја серија се одбележуваат како α , β , γ и δ изомери, според бројот и положбата на метил групата. Разликата во структурата на токоферолите и токотриенолите е во заситеноста на страничната низа, како што е прикажано во **табела 7.3.** (Schuler, 1990).

Табела 7.3. Структурни формули на токофероли и токотриеноли

Соединение	Формула и молекулска маса	Структура
		
Токофероли		
Токол	$C_{26}H_{44}O_2$: 388,64	$R^1=R^2=R^3=H$
8-метилтокол, δ -токоферол	$C_{27}H_{46}O_2$: 402,67	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3$
5,8-диметилтокол, β -токоферол	$C_{28}H_{48}O_2$: 416,69	$R^1=R^3=CH_3, R^2=H$
7,7-диметилтокол, γ -токоферол	$C_{28}H_{48}O_2$: 416,69	$R^1=H, R^2=R^3=CH_3$
5,7,8-триметилтокол, α -токоферол	$C_{29}H_{50}O_2$: 430,72	$R^1=R^2=R^3=CH_3$
		
Токотриеноли		
Токотриенол	$C_{27}H_{40}O_2$: 396,62	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3$
8-метилтокотриенол, δ -токотриенол	$C_{28}H_{42}O_2$: 410,65	$R^1=R^3=CH_3, R^2=H$
5,8-диметилтокотриенол, β -токотриенол	$C_{28}H_{42}O_2$: 410,65	$R^2=R^3=CH_3, R^1=H$
7,7-диметилтокотриенол, γ -токотриенол	$C_{29}H_{44}O_2$: 424,67	$R^1=R^2=R^3=CH_3$

Токоферолите се термостабилни, вискозни витамини со светло жолта боја и немаат мирис. Во присуство на светлина, подложни се на блага оксидација, што влијае врз слаба промена на бојата. Не се растворливи во вода, но се лесно растворливи во органски растворувачи (ацетон, етер, хлороформ, етанол) и масти. Со оглед на тоа дека го забавуваат процесот на автооксидација, присуството на токоферолот има големо значење за стабилноста на растителните масла. Тие се широко распространети во растителниот свет и претставуваат најзначајни природни антиоксиданси. Имаат способност да ги стабилизираат слободните радикали и да го трансформираат пероксидот во стабилен продукт, со што се спречува текот на реакцијата (Schuler, 1990). Антиоксидативното дејство на токоферолите се заснова на електрон-донорските особини на прстенот во неговата хемиска структура. Токоферолите дејствуваат како донори на водородот, испуштајќи водороден атом кој се врзува за перокси радикал (ROO·) молекула на незаситена масна киселина при што настанува хидропероксид ROOH и токоферил радикал. Токоферил радикал има помала способност да пропагира пероксидацијата во споредба со перокси радикалот. Всушност, токоферил радикалот реагира со вториот перокси радикал или со третиот формирајќи постабилни производи.

Покрај заштитната улога на маслата од оксидација, токоферолите дејствуваат како силни антиоксиданси во човечкиот организам. Ги стабилизираат слободните радикали кои ги оштетуваат липидите во клеточните мембрани, превентивно дејствуваат кога се во прашање канцери и кардиоваскуларни заболувања, го зајакнуваат имунитетот и го забавуваат процесот на стареење (Wang i Quinn, 1999). Токоферолите припаѓаат на природните монофенолни антиоксиданси. α -токоферол покажува најсилна биолошка активност „*in vivo*“ и најслаб антиоксидативен ефект во маслата и мастите „*in vitro*“, додека обратно, γ – токоферолот, а особено δ - токоферол, покажуваат најизразени антиоксидативни способности „*in vitro*“, но слаба биолошка активност „*in vivo*“ (Jovanović i Milovanović, 2005). Антиоксидативната активности на изомерните токофероли во процесите „*in vitro*“ опаѓа со следниот редослед: $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ (Burton и Ingold, 1981). Одредувањето на содржината на поединечни изомери на токоферолот ($\alpha < \beta < \gamma < \delta$) е од големо значење, како заради антиоксидативниот потенцијал што го поседуваат, така и заради позитивното влијание врз човечкиот организам (Haumann, 1997). Забележено е релативно големо варирање во количеството на вкупни токофероли во маслото од семки од тиква, што се објаснува со влијанието на генотиповите и условите на одгледување, како и постапката за добивање на маслото. Вкупното количество на токоферол во маслото од семки од тиква, според податоците кои ги дале Карловиќ и соработниците (2001) било 650 mg/kg, додека во литературата може да се најдат и податоци од 840 mg/kg (Karleskind, 1996) и 766 mg/kg (Vukša и соработници, 2003). Меѓутоа, без оглед на варирањето на вкупното количество, составот на токоферол во маслото од семки од тиква е постојан. Доминантни изомери на токоферолот во маслото од семки од тиква се γ - изомери и α - изомери. Висококвалитетно масло од семки од тиква може да има количество γ - токоферол и до 800 $\mu\text{g/g}$ масло, додека количеството на α -токоферолот се движи од 18 до 282 $\mu\text{g/g}$. β - и δ - токофероли се јавуваат во многу мали концентрации. (Schuster и соработници, 1983; Shahidi и Shukla, 1996; Murković и соработници, 1996; Willner и соработници, 1997; Suturović и Marjanović, 1998; Fruhwirth и соработници, 2003).

Stevenson и соработници (2007) наведуваат дека количеството на токоферолот во 12 испитувани примероци од масло од тиква се движела од 74,9 до 492,8 $\mu\text{g/g}$, а количината на α -токоферолот од 27,1 до 75,1 $\mu\text{g/g}$. Во овие примероци количеството на δ -токоферолот бил далеку повисок отколку количината на γ - и α -токоферолот и се движел од 35,3 до 1109,7 $\mu\text{g/g}$. γ - и α -токотриеноли во маслото од семки од тиква се присутни во занемарливи концентрации кои се тешки за квантифицирање (Murkovic i sar., 2004; Fruhwirth i Hermetter, 2007; Fruhwirth i Hermetter, 2008).

8. Есенцијални (терпенски) масла

8.1. Терпени

Секој што пешачел покрај борова или кедрова шума или, пак, секој што сака цвеќе и зачини знае дека многу растенија и треви имаат исклучително пријатни мириси. Есенциите или аромите на растенијата се должат на испарливите соединенија, односно на **есенцијалните масла**. Најголем дел од нив биле познати уште од античко време поради нивните карактеристични мириси (како мирисливата смола, на пример). Листата на комерцијално важни есенцијални масла вклучува преку 200 масла. Силен зачин, бадем, анис, базилика, цинамон, каранфилче, кумин, миродија, еукалиптус, лук, јасмин, смрека, портокал, пеперминт, роза, сандалово дрво, ловорово дрво, спеарминт, мајчина душица, темјанушка и зимзелени дрвја се само неколку примери од овие значајни есенцијални масла. Есенцијалните масла се користат во парфемите или во аромите заради нивниот пријатен мирис. Заради нивниот привлечен вкус тие, исто така, се користат како зачини и ароматични адитиви во храната. Неколку од нив се значајни заради нивното антибактериско и антифугално дејство. Некои се користат во медицината (камфор или еукалиптус), а други како инсектициди (цитронела). Маслото наречено чаулмугра е едно од неколкуте масла што ја лекуваат лепрозата. Терпентинот се користи како растворувач за многу бои.

Компонентите на есенцијалните масла најчесто се наоѓаат во завршетоците или во интерцелуларните делови од растителното ткиво. Може да се наоѓаат во сите делови на растението, но најмногу се концентрирани во семето или во цветовите. Голем број компоненти во есенцијалното масло се нискоиспарливи и може да бидат изолирани со дестилација под намален притисок. Други методи за изолирање на есенцијалните масла се екстракција со растворувач, како и методите на пресување (цедење). Инградиентите на есенцијалните масла може да бидат комплексни смеси од јаглеродороди, алкохоли и карбонилни соединенија. Овие компоненти најчесто припаѓаат кон една од двете групи од природни производи наречени **терпени** или **фенилпропаноиди**.

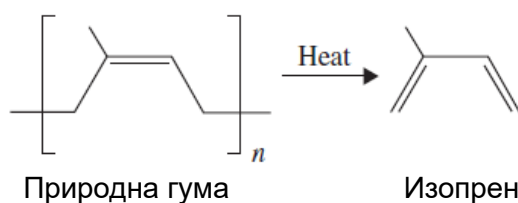
ТЕРПЕНИ

Со хемиските проучувања на есенцијалните масла во деветнаесеттиот век се утврди дека голем број од соединенијата што го даваат пријатниот мирис содржат точно 10 јаглеродни атоми. Овие 10-јаглеродни соединенија се познати како терпени само кога се јаглеродороди, додека **терпеноидите** кои содржат кислород би биле алкохоли, кетони, или алдехиди.

Случајно било откриено дека постојат и минорни и помалку испарливи растителни конституенти кои содржат 15, 20, 30 и 40 јаглеродни атоми. Бидејќи соединенијата од 10 јаглероди беа првично наречени терпени, тие се преформулирани како **монотерпени**. Другите терпени се класифицирани на следниот начин:

Класа	Бр. на јаглеродни атоми	Класа	Бр. на јаглеродни атоми
Хемитерпени	5	Дитерпени	20
Монотерпени	10	Тритерпени	30
Сесквитерпени	15	Тетратерпени	40

Понатамошните хемиски испитувања на терпените, на сите оние кои содржат многукратни пет јаглеродни атоми, покажаа дека тие имаат повторлива структурна единица базирана врз пет јаглеродни атомски примероци. Овој структурен примерок одговара на прегрупирањето на атомите во едноставно соединение изопрен што има пет јаглеродни атоми. Изопренот за првпат бил добиен со термално „крекирање“ на природна гума.



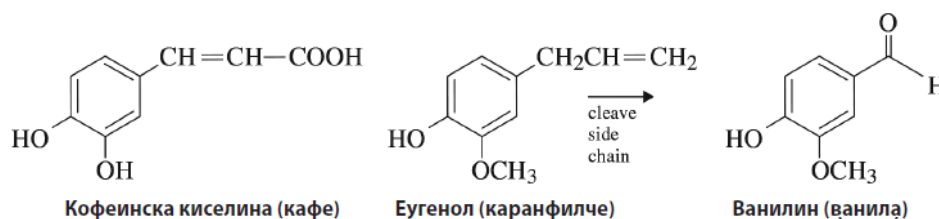
Како резултат на оваа структурна сличност, кај терпените било формулирано дијагностичко правило наречено **изопренско правило**. Правилото е прикажано на сликата подолу, при што вкупниот број на терпените во однос на нивната структурна поделба е вклучен во изопренските единици. Голем број од овие соединенија претставуваат мириси и ароми и веројатно веќе ви се добро познати.

Најновите истражувања покажаа дека терпените не настануваат од изопренот. Тие никогаш не биле детектирани како природни производи. Наместо тоа, терпените се формираат од важен биохемиски прекурсор – соединение наречено мевалонска киселина (да се види биохемиската шема што е дадена подолу). Оваа соединение се формира од ацетил коензим А, продукт од биолошка деградација на глукоза (глуколоза) што потоа се конвертира во соединение наречено изопентил пирофосфат. Изопентил пирофосфатот и неговиот изомер 3,3-диметилалил пирофосфат (двојната врска се поместува на втората позиција) се петте јаглеродни градбени прекурсори коишто во природата имаат функција да ги синтетизираат сите терпенски соединенија.

8.2. ФЕНИЛПРОПАНОИДИ

Ароматичните соединенија, оние кои содржат бензенски прстен, се исто така главен тип на соединенија што се најдени во есенцијалните масла. Некои од овие соединенија, како што е *p*-цимен, всушност, се циклични терпени кои се ароматизирани (нивниот прстен е конвертиран во бензенски прстен), но најголемиот дел од нив се од различно потекло.

Голем број од овие ароматични соединенија се **фенилпропаноиди**, соединенија базирани врз фенилпропански скелет. Фенилпропаноидите во однос на структурата се поврзани со заеднички аминокиселини, фенилаланин и тирозин, и во голема мера се поделени со биохемиски патеки наречени **патеки на шикиминска киселина**.



Слика 8.2. Хемиска структура на некои фенилпропаноиди

Исто така, за соединенијата од фенилпропаноидно потекло заедничко е тоа што имаат три одделни странични низи од јаглеродни атоми. Поради тоа, дериватите на фенилметанот, како што е ванилинот, се речиси заеднички за сите растенијата.

8.3. Екстракција на масло од канабис (*Cannabis sativa L.*, *Cannabis indica L.* и *Cannabis ruderalis L.*)

Коноп или **канабис** претставува едногодишно растение од фамилијата *Cannabaceae*. Ова индустриско растение се користи за добивање на храна, масло, влакна и медицински препарати. Постојат три вида на коноп и тоа: *Cannabis sativa* (обичен коноп), *Cannabis indica* и *Cannabis ruderalis*. Сите три вида на коноп потекнуваат од Северна и Јужна Азија. Семето содржи два котиледони и ембрион кои содржат масло. Процентот на маслото во семето се движи во опсег од 28-35 % и воглавно зависи од климатски услови и географска положба на која се одгледува канабисот. Во однос на биохемиските карактеристики, семето содржи 20-25 % протеини, 20-30 % јаглехидрати и 10-15 % минерали. Семето од коноп не содржи глутен па може да се користи за добивање на безглутенско брашно.

Коноп (*Cannabis sativa L.*) е годишно растение со потекло од Централна Азија кое се користи за добивање храна, масло, растителни влакна и лековити препарати.

Коноп се одгледува во индустриски цели затоа што е добар извор на растителни влакна, семиња и биомаса. Влакната од конопот со децении широко се користат во производството на изолациски подни облоги и внатрешни панели за автомобили, како и во текстилната, градежната и индустрија за производство на хартија.

Покрај влакна, во последниве години има голем интерес од истражувачите за примена на семе од коноп и биомаса во производството на биоенергија, за производство на етанол, биодизел и биогаз.



Слика 8.3. *Cannabis sativa* L.

Во последните години, интересот за протеини од семе од коноп расте како резултат на неговиот исклучителен состав на аминокиселини, пред сè заради неговата висока содржина на аргинин. Покрај тоа, семето од коноп содржи значителна количина минерални витамини, и поради тоа е зголемена употребата на коноп во прехранбената индустрија.



Слика 8.4. Семе од канабис

Маслото од канабис, кое се добива со ладно цедење на семето има *зелена боја*, со добар вкус и мирис. Маслото од коноп е широко користено во исхраната на човекот од следниве причини:

- поради неговата хранлива вредност и оптималниот однос на омега 3 и 6 масни киселини, има позитивен ефект врз здравјето на луѓето, го намалува холестеролот и високиот крвен притисок;
- поради психоактивната компонента **ТНС (тетрахидроканабинол)** која се користи во медицината за третман на карцином и глауком;
- се користи како зачин во подготовката на разни јадења, а може да се користи и како додаток во козметиката, бидејќи го спречува стареењето на кожата.

Најголемо учество во маслото од коноп имаат полинезаситените масни киселини (75,7-78,07 %), потоа следуваат мононезаситените масни киселини (10.12-13,27 %), а најмал е процентот на незаситените масни киселини (6,99-9,4 %). Во составот на полинезаситени масни киселини најголем удел има линолеинска (омега 6-масна киселина) со над 50 %. Од мононезаситени масни киселини, само олеинска киселина е присутна во масло од семе од коноп, додека од заситени масни киселини присутни се палмитинска и стеаринска киселина. Ова масло се користи при готвење, за подготовка на салати, мариниран зеленчук и сосови. Употребата на маслото од коноп во постапките за термичка подготовка не се препорачува, бидејќи незаситените масни киселини на различни температури полимеризираат и оксидираат. Во последниве години, постојат студии за примена на масло од коноп во производството на биодизел.

Ладно цеденото масло од канабис има зелена боја и во последно време негово редовно конзумирање се поврзува со намалување на холестерол во крвта, нормализирање на крвен притисок, помага при лекување на некои видови на карциноми и поради неговиот ефект да го забавува процесот на стареење се додава во козметички препарати за нега на лице.

Постојат повеќе начини на екстракција на масло од канабис и тоа:

- Алкохолна екстракција на канабис при што канабисот се измива еднаш, два или три пати во алкохолот, обично етанол од 96 %, потоа растителниот материјал се отстранува, течноста се филтрира и алкохолот се отстранува со некоја форма на испарување, за да се направи на крајот декарбоксилација;
- CO₂ екстракција на канабис при која заедно со екстрахираните компоненти од канабисот, суперкритичниот CO₂ оди во кондензатор и се претвора во течност која може да се филтрира и повторно да се користи. Како резултат на тоа, се користи многу мало количество на реагенс. Тоа го прави овој метод релативно почист, со што ја намалува потребата за отстранување на отпадот;
- Мацерација на масло од семе од коноп се врши во ерленмаер со затворач (100 мл) кој е сместен во загреана водена бања. Семето (5 g) и соодветното количество на хексан се истураат во ерленмаерот кој е поставен во загреана водена бања на одредена температура. Продуктот добиен по филтрацијата се мие два пати со 20 ml свеж хексан. Потоа, комбинираниот филтрат се испарува на 50 °C до постојана маса во вакуумски евапоратор.
- **Екстракција по Сокслет** се врши на тој начин што меленото семе од коноп (50 g) се става во сад од целулоза, кој потоа се става во апаратот „Сокслет“ додека n-хексан (500 ml) се додава во проширениот дел од садот. Екстракцијата се извршува за 180 мин. (околу 15 повторувања). По извлекувањето, екстрактот се испарува на 50 °C до константна маса во вакуумскиот испарувач.



Слика 8.5. Екстракција на масло од канабис со „Сокслет“ апаратура

- **Екстракција на масло со пресување на семе од коноп** се врши со хидраулична преса (комета). Пресувањето на несомелено семе од коноп се врши преку дизна со дијаметар од 10 мм. По екстракцијата, маслото се филтрира во инка за да се отстрани цврстата фаза, додека смесата за филтрација се меле во електрична мелница (Alpina 2813) во времетраење од 1 минута. Сомелената смеса потоа подложи на екстракција по Сокслет за да се утврди преостанатото количество на масло. За екстракција на маслото од смесата се користи хексан, а екстракцијата трае 180 минути. Добиениот екстракт се испарува на 50 °C до константна маса во вакуумскиот испарувач.



Слика 8.6. Ладно цедено масло од коноп

- Екстракции на масло од канабис без растворувач се врши на тој начин што кифот може да се одвои од тупките на канабисот, едноставно со *мелење* и *просејување*. Постојат неколку катни грендери со сито специјализирани за таа намена, за собирање на кифот во домашни услови. Кога се одделува од канабисот, **кифот** изгледа исто како прав или полен (слика 8.7.).



Слика 8.7. Киф од канабис

Маслото од конопово семе може, исто така, да се трансформира во биодизел преку процес наречен **трансестерификација**.

И покрај терапевтските придобивки од канабисот, сепак постојат премногу нејасни работи во врска со маслото од коноп. Важно е да се расчистат заблудите околу производите од канабис и да се знае кои се придобивките и недостатоците од неговата употреба. Во однос на предностите и недостатоците, и двата вида (*Cannabis sativa* и *Cannabis indica*) содржат многу психоактивни и непсихоактивни супстанции. Сативата е позната по **стимулирачкиот ментален ефект**, додека индиката е позната по **смирувачкиот ефект**. Изминатите неколку децении повеќето видови се одгледувани со цел да се зголеми нивото на главната психоактивна состојка – ТХЦ. Сепак, истражувачите стануваат сè позаинтересирани за медицинските придобивки на состојката **канабидиол** (ЦБД). Оваа состојка не е психоактивна, но се покажала како корисна во многу медицински случаи. Постојат разни видови канабис сатива со разно количество ТХЦ и ЦБД. Сативата и конопот се ист вид, **а разликата е во тоа што сативата со над 0,3 % ТХЦ се смета за марихуана**. Тогаш се поставува прашањето: *која е разлика помеѓу масло од коноп, масло од семе од коноп, ЦБД масло и масло од канабис?* Маслото кое се добива од стеблото на конопот се користи најмногу поради состојката ЦБД. Легално, мора да има помалку од 0,3 % ТХЦ. Од друга страна, маслото од коноп кое се добива од семето **нема или содржи многу малку ТХЦ или ЦБД** и се користи заради незаситените масни киселини кои се есенцијални во исхраната на луѓето. Од погоре наведеното можеме да дадеме сумирани изводи.

❖ ЦБД масло

Во државите каде што канабисот е легален, маслото се добива од канабис сатива или коноп **и се прави од целото растение**. Во државите каде што канабисот не е легален, маслото се прави од коноп, односно **стеблото** на растението.

❖ Масло од канабис сатива (коноп)

Ова масло се добива од растението канабис сатива и може да содржи и ЦБД и ТХЦ. Поради ова, не може да се купи во држави каде што канабисот не е легален. Покрај тоа, бидејќи маслото може да содржи повисоко количество ТХЦ, може да претставува проблем за луѓето кои ги избегнуваат психоактивните ефекти од него.

❖ Што е масло од канабис сатива (коноп)?

Како што споменавме, маслото од коноп се добива од стеблото на растението коноп. Процесот на екстракција вклучува користење растворувач со кој се одвојува маслото од стеблото. Постојат бројни растворувачи од кои сите имаат свои предности и недостатоци.

❖ Методи на екстракција на масло од канабис сатива (коноп)

Најдобри методи за екстракција на концентрати од канабис сатива (коноп)

Техниките за екстракција се користат за одделување на активните компоненти на канабисот и отстранување на растителната матрица. Техниките за екстракција се користат и за концентрирање на одредени состојки.

Разни техники за екстракција често се користат за изолирање на специфични посакувани соединенија, а канабисот содржи **над 113 канабиноиди** при што секојдневно се откриваат и нови. Од друга страна, производителот на екстракт често пати сака да создаде единствен екстракт со голем број соединенија од канабисот со широк канабиноиден спектар и овие екстракти понекогаш се нарекуваат целосни растителни екстракти, наспроти изолираните екстракти. Вклучувајќи ги и подобро познатите канабиноиди, истражувачите идентификувале **повеќе од 550 хемиски компоненти** во канабисот воопшто, вклучувајќи компоненти како **терпени**. Покрај канабиноидите, маслата од коноп „КАНАОИЛ“ содржат и терпени, есенцијални масла одговорни за мирисот и вкусот на производите од канабис, што исто така може да го модулира (подобри) ефектот на канабидиолот. Овие терпени во последно време стануваат многу популарни при производство на т.н. електронски цигари, кои се користат за одвикнување на пушачите зависни од никотин. Во последно време, канабиноидите добиваат сè поголема глобална афирмација поради нивниот **голем терапевтски потенцијал**. Исто така, тие се основа за медицинска и научна примена на канабисот, заради многубројните позитивни ефекти, истражувани во значително долг временски период. КАНАОИЛ маслата од коноп содржат CBD (Cannabidiol), а не содржат THC (9-делта тетраhydroканабинол) кој е одговорен за психотропниот ефект. Маслата од коноп КАНАОИЛ имаат строго контролиран состав на канабиноиди. Покрај CBD и неговата карбоксилизирана форма CBDA (канабидиолична киселина), содржат и CBN (Cannabinol), CBG (Canabigerol) и други канабиноиди присутни во растението.



Слика 8.8. Хемиска структура на ЦБД во масло од коноп

Канабидиол (CBD) е најважниот фитоканабиноид или втор најзастапен канабиноид кај различни лековити препарати кои се произведуваат од растението. Кај канабисот, CBD е присутен во горната третина од растението и цветовите, во концентрации од **0,5 до 2 %**. Во Германија и во многу други земји, на производителите на коноп им е дозволено да одгледуваат сорти на канабис со високи концентрации на CBD и ниски концентрации на THC, наменети за производство на влакна или индустриски суровини, додека семето од коноп се користи за производство на растително масло. Од неодамна се зголемува интересот за терапевтскиот потенцијал на CBD, бидејќи не предизвикува психотропни ефекти, ниту други несакани ефекти, дури и во високи дози. Досега се спроведени неколку клинички студии, а основните истражувања укажуваат на потенцијална терапевтска примена кај голем број на болести или симптоми. „Готвењето“ на масло од канабис може да биде опасно и не може секогаш да се изведе во домашни услови. Во многу случаи, реагенсите, растворувачите и начинот на кој тие се користат, плус малку невнимание и непромисленост (на пример, искра во просторија во која испарува растворувачот), може да создадат опасни ситуации, дури и експлозии! Како резултат на тоа, многу од техниките бараат сигурносна опрема, како аспиратор и боца за гасење пожар. Процесот на екстракција мора да се изведе правилно за да се произведе безбеден и potentен производ за хумана употреба, а резултатите треба да се проверат со соодветно аналитичко тестирање.

„**Хаш масло**“ може да се добие со екстракција на канабис со смеса од пропан-бутан. Користењето на бутан како растворувач за екстракција го создава она што е познато како **butane hash масло** (BHO - Butane Hash Oil). За да се изведе оваа постапка, процесот започнува со канабис и течен бутан гас во систем под притисок и топлина. Преку испарување под вакуум, можно е да се отстрани бутанскиот растворувач. Вакуумот го претвора бутанот од течност во пара, што го олеснува отстранувањето. Екстрактот што се добива при овој вид на екстракција е, исто така, познат како **шетер (shatter)**, што е *стаклест цврст концентрат* кој обично вклучува THC, CBD и други хемиски компоненти, а исто така, и терпени. За да се екстрахира **шетер**, што е цврста верзија на бутан хаш масло, треба да се внимава терпените да не испарат и да не оксидираат, во спротивно, тие функционираат како растворувач **што го прави екстрактот мек**. Заради тоа, во почетната мостра може да се намалат

терпените присутни во финалниот производ со *екстракција на цветови*. Од друга страна, **бутан хаш** маслото може да се загрее за да се отстранат терпените по екстракцијата, бидејќи се многу понестабилни од канабиноидите како ТХЦ и ЦБД. Зошто е потребна **правилна декарбоксилација на канабидиол! Како и кога СВД станува СВД?!** Оваа постапка вклучува некои потенцијални опасности. **Бутанот лесно гори во гасна фаза!!** Значи, мора внимателно да се контролира температурата, зашто во спротивно постои сериозен ризик од експлозија на гас!! Покрај тоа, системот треба да вклучува циркулатори кои го отстрануваат и рециклираат бутанот. Со постапка на отстранување треба да се елиминира и најмал процент на бутан во екстракт. Во сите случаи, сепак, треба да се направи аналитичко тестирање за да се осигура отстранувањето на бутанот, бидејќи е многу токсичен за луѓето! Ваквата опасност може да ја направи оваа постапка помалку посакуван избор од страна на пациентите, но е често користена од страна на рекреативните корисници. **Овие постапки не се за почетници!** Сепак, екстракцијата со бутан е популарна постапка за производителите на екстракти од канабис, главно поради релативно евтина опрема и трошоци за работа. Наместо „**бутан хаш маслото**“, некои производители избираат да произведуваат „**пропан хаш**“ масло. Во оваа постапка се користи течен пропан наместо бутан. Овде, високиот притисок го задржува пропанот да тече и екстракцијата се одвива на пониска температура, бидејќи температурата на вриење на пропанот е помала од бутанот. Температурата на екстракција влијае врз компонентите отстранети од канабисот. Значи, овие две постапки – екстракција со бутан и пропан – овозможуваат добивање на различни екстракти. Во некои случаи, екстракцијата со бутан и пропан може да се користи во комбинација за да се создаде производ со поширок хемиски профил. Сепак, како и процесот со бутан, посебно внимание треба да се обрне при екстракција со пропан за да се отстрани колку што е можно повеќе од растворувачот и да се докаже тоа со хемиска анализа.



Слика 8.9. „Хаш масло“ од канабис

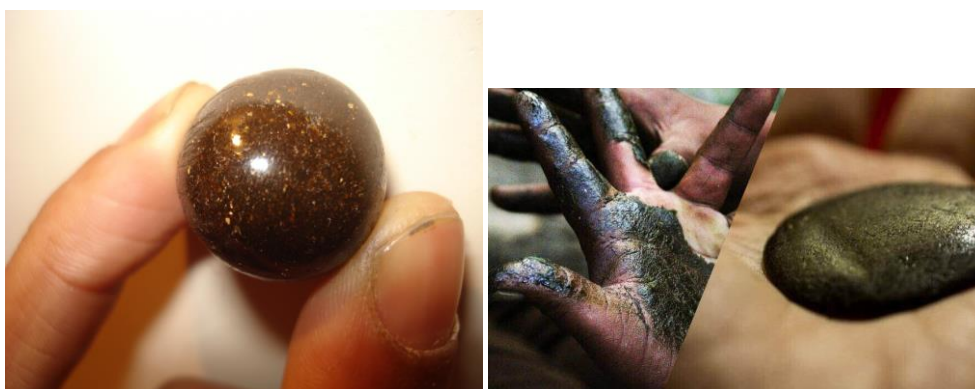
Вреди да се спомне дека постојат повеќе примитивни техники за екстракција на посакуваните компоненти од растителната матрица на канабисот. **Кифот**, на пример, може да се одвои од туфките на канабисот, едноставно со *мелење* и *просејување*. Постојат „неколку катни грендери“ со сито специјализирани за таа намена, односно за собирање на кифот во домашни услови. Како што беше спомнато во текстот погоре, овие кристални формации сочинуваат дел од структурите познати како трихоми кои се

наоѓаат на многу растенија, вклучувајќи го и канабисот. Нивниот интензивен горчлив вкус и силните ароми го прават растението неприфатливо за тревопасните животни и исто така, се верува дека го инхибираат растот на некои габи. Кога се одделува од канабисот, кифот изгледа исто како прав или полен. Бидејќи канабиноидите и терпеноиди се особено концентрирани во трихомите, овој прав може да се додаде во производите од канабис за да се зголеми потентноста или може да се консумира како самостоен производ, активиран или суров. Од неодамна, **Швајцарија започна со производство на легален хашиш.**



Слика 8.10. Блокче пресуван хашиш

Традиционалниот хаш или хашиш, е уште еден пример за екстракт од канабис кој не содржи растворувачи. Повторно, идејата е да се одвојат трихомите од растителниот материјал, бидејќи тие содржат највисока концентрација на пожелни соединенија. Постојат две главни постапки за собирање на хаш: еден вклучува собирање на **замрзнати туфки од канабис** и **нивно кршење на помали делови** над платното. Во процесот, трихомите се одделени од растението и паѓаат низ ситото, а потоа се притискаат во блокови; Друга постапка на екстракција без растворувачи вклучува **употреба на замрзната вода**, за да се одделат трихомите од туфките. По сушењето, добиената екстрахирана смеса може да се оформи во хаш-блок. **Чарасот** е друга форма на екстракт без употреба на растворувач, со рачно собирање на смолата од цветовите и листовите.



Слика 8.11. Чарас од канабис

Бидејќи е потребно големо количество стебла за да се произведе маслото од коноп, постои ризик од контаминација од токсини кои ги има во растението. Ова се случува поради тоа што конопот има способност да ги повлекува токсините од почвата

на која расте. Маслото може да се конзумира орално, да се нанесе локално или сублингално, или да се пуши преку испарување. Испарувањето и сублингалното нанесување имаат побрз ефект, додека на пилулите и продуктите за јадење им се потребни од 30 до 90 минути за да почнат да дејствуваат. Локално, маслото се нанесува директно на проблематичните места.

❖ Придобивки од маслото од канабис сатива (коноп)

Кога станува збор за придобивките, тие најчесто се однесуваат на количеството на ЦБД во маслото. Иако се потребни подолготрајни истражувања, некои од досегашните истражувања дадоа неверојатни резултати.

• Епилепсија

Маслото од коноп се користи кај пациенти со епилепсија со децении. Едно неодамнешно истражување покажало значително намалување на нападите по користење на медицински канабис збогатен со ЦБД. Во истражувањето 52 % од испитаниците покажале намалување на нападите до 50 %.

• Анксиозност

Истражување од 2011 година покажало значително намалување на анксиозноста кај испитаниците кои го користеле маслото.

• Болка

Некои истражувања покажале намалување на болката со локално нанесување на маслото. Досегашните податоци покажуваат дека комбинацијата на ЦБД и ТХЦ е најефективна за болка.

• Алцхајмерова болест

Мало истражување од 2014 година покажало дека ЦБД го спречува развивањето на неспособноста за социјално распознавање, нешто што е честа појава кај пациентите со Алцхајмерова болест. Сепак, потребни се дополнителни истражувања за да се потврди овој заклучок.

➤ **Како да го одберете вистинскиот продукт од коноп**

Постојат некои критериуми на кои треба да обрнете внимание:

- Конопот треба да биде одгледан 100 % органски со минимална изложеност на пестициди;
 - Маслото од коноп треба да биде добиено со јаглероден диоксид, етанол или маслиново масло. Ако одберете маслиново масло, чувајте го во темна и студена просторија;
 - Побарајте сертификат за анализа. На овој начин ќе го знаете хемискиот состав на маслото и присуството на штетни материји како тешки метали.
- Дозирање на масло од коноп

За различни масла, дозирањето е различно! Секој пациент реагира индивидуално на одредени дози ЦБД. Најдобро е пациентите индивидуално да тестираат што им одговара најмногу. **Треба да се започне со најмали дози!** Не треба да се заборава фактот дека ако се внесува орално, потребни се 30 до 90 минути за да почне маслото да дејствува.

➤ **Несакани ефекти од маслото од коноп**

Иако се многу ретки, некои луѓе пријавиле несакани ефекти од употребата на масло од коноп. Најчести се низок крвен притисок, сува усна шуплина, намалена способност за размислување и седација. Истражувањата на животни не покажале никакви токсични несакани ефекти од употребата на маслото. Сепак, бидејќи не постојат долгорочни истражувања на оваа тема, неопходна е консултација со лекар пред да се започне со употреба на масло од коноп.

За производство на биодизел од маслото од коноп најчесто се користат хомогени базни катализатори: KOH, NaOH и NaOCH₃. Поради високата содржина на полинезаситени масни киселини во маслото од коноп, јодниот број на маслото од коноп е повисок од пропишаниот стандард за квалитет на биодизелот, па поради тоа биодизелот е оксидационо релативно нестабилен. Биодизелот од маслото од семе од коноп со подобар квалитет е добиен со симултано изведување на реакцијата на **метанолиза** и **селективно хидрогенирање**. Најдобри се резултатите коишто се добиени со примена на бифункционален катализатор Cu/SrO, во кој SrO е поефикасен катализатор за метанолиза, а Cu е повисоко каталитички активен во хидрогенизацијата на метил линолеат и линолеат во олеат.

При оптимални услови (молски однос на метанол : масло 12 : 1, количеството на Cu/SrO катализатори треба да изнесува до 10 %, температура 180 °C, притисок од 3,0 MPa и време на реакцијата 3 h) постигнат е принос од 96 % и намалување на јодниот број од 164 g I₂ /100 g на 113 g I₂ /100 g. Главни недостатоци на овој комбиниран процес се големите инвестициони вложувања, големата потрошувачка на енергија и со самото тоа големи се инвестиционите вложувања, голема потрошувачка на енергија и со самото тоа и големи трошоци на производство.

8.4. Добивање на етерични масла со „enfleurage“ техника

Во индустријата за производство на безалкохолни пијалаци, ароми и во парфимериската индустрија најмногу се користат маслата од кората на цитрус овошјето. Екстракцијата на овие продукти од растително потекло најчесто се врши преку енфлораж (enfleurage) техника. Исто така, оваа техника на добивање на екстракти е најпогодна за изолирање на маслата од роза и јасмин кои се користат за производство на висококвалитетни парфеми. На сликата 8.12. прикажан е начинот на добивање на масло од роза и јасмин. Техниката на добивање на овие висококвалитетни екстракти се базира на растворливоста на овие масла во неполарна средина како што е свинската или говедската маст.



Слика 8.12. Добивање на масло со „enfleurage“ техника

Како што е прикажано на сликата 8.12., на стаклена или дрвена површина се нанесува слој од свинска или говедска маст. На ваква масна површина се редат цветовите од роза или јасмин, а потоа повторно се прекриваат со нов слој на маст на кој се редат нови цветови од роза или јасмин. Екстракцијата се изведува на собна температура во временски период од неколку дена. Кога екстракцијата е завршена, маста се вади и се цеди и на тој начин се добива етерично масло од роза или јасмин кое има висока концентрација на 100 % природни ароматични супстанции.

9. Нутритивни вредности на најчесто употребувани ладно цедени масла во исхраната на луѓето

❖ Нутритивна вредност на масло од ким

Маслото од ким се употребува во народната медицина многу одамна за лекување на воспаленија, инфекции и стомачни тегоби. Податоците за употреба на ова масло датираат уште пред 3300 години кога старите Египќани го употребувале за лекување на различни болести. Две лажици на ден е најчеста препорачана дневна доза за возрасни.

Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со 23 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со 60 %. Од заситените масни киселини, палмитинската киселина е застапена од 10-13 %, додека стеаринската е застапена од 3-5 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има највисока концентрација на β -токотриенол над 200 мг/кг. Другите витамини од групата Е, како α , β и δ -токоферол, се застапени во траги во маслото од ким. Вкупното количество на витамини од групата Е во ова масло достигнува до 250 мг/кг масло.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во маслото од ким. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено масло од ким изнесува до 2000 мг/кг масло. β -ситостеролот е застапен до 900 мг/кг, додека кампестеролот, стигмастерол и Δ 7-авенастерол до 200 мг/кг. Другите фитостероли се застапени во количества под 50 мг/кг масло.

Најновите истражувања покажале дека диета во која е вклучено маслото од ким помага во зајакнување на имуниот систем преку забрзување на ензимите одговорни за антиоксидантни процеси во телото.

❖ Нутритивна вредност на масло од лен

Маслото од лен е познато по благотворното дејство врз дигестивниот систем како и цревната флора.

Една лажица од ладно цедено масло од лен (13,6 g) содржи 120 калории, 13,6 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со 21 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со 13 %, додека α -линоленската киселина АЛА (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена во над 55 %. Познато е дека Омега 3 и Омега 6 масни киселини се есенцијални, односно неопходни се за правилно функционирање на организмот, но не може да се синтетизираат во телото туку мора да се внесуваат преку исхрана. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има значително количество на γ -токоферол до 400 мг/кг како и високо количество на пластохроманол-8 до 180 мг/кг. Вкупното количество на витамин-Е активни компоненти се движи над 580 мг/кг што го прави ова масло најбогато со витамини од групата Е за разлика од сите други растителни масла.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во маслото од лен. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено ленено масло изнесува од 3000 до 3300 мг/кг масло. β -ситостеролот е застапен во количество од 1450 мг/кг масло, кампестеролот до 770 мг/кг, стигмастеролот до 280 мг/кг додека Δ^5 -авенастерол во количество од 400 мг/кг масло. Другите фитостероли се застапени во количества под 100 мг/кг масло.

Редовно конзумирање на ALA предизвикува метаболичка синтеза на омега-3 масни киселини во телото кои, пак, го регулираат систолниот и дијастолниот крвен притисок. Овој заклучок е научно докажан во експериментот на Морис (Morris) и неговите соработници. Имено, во овој експеримент биле вклучени 1356 пациенти. Резултатите покажале дека систолниот крвен притисок се намалил за 3,4 mmHg, додека дијастолниот крвен притисок се намалил за 23,4 mmHg со редовна употреба 5,6 г/дневно на масло богато со ALA на пациенти со хронична хипертензија.

❖ Нутритивна вредност на масло од маслодајна репка

Маслото од маслодајна репка е едно од најупотребуваните прехранбени масла во САД, Канада и Западна Европа. Една лажица од ладно цедено масло од маслодајна репка (13,6 g) содржи 124 калории, 14 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со 60 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со 20 %, додека α -линоленската киселина (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена со околу 10 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Концентрација на γ -токоферолот во ова масло изнесува околу 340 мг/кг. Другите витамини од групата Е како α -токоферол, δ -токоферол и пластохроманол-8 се застапени во количества под 10 %. Вкупното количество на витамини од групата Е во ова масло достигнува до 450 мг/кг масло.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во најголемо количество маслото од маслодајна репка. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено масло од маслодајна репка изнесува до 8000 мг/кг масло. β -ситостеролот е застапен до 3700 мг/кг, додека кампестеролот до 3000 мг/кг. Бразикастеролот во маслото од маслодајна репка е застапен над 500 мг/кг.

Најновите истражувања покажале дека диета во која е вклучено маслото од маслодајна репка помага во регулирање на ензимите во црвниот дроб и ги смирува воспалителните процеси.

❖ Нутритивна вредност на масло од горчливи семки од кајсија

Маслото од горчливи семки од кајсија има пријатна горчиво-слатка арома поради која се користи за приготвување на слатки и разни десерти.

Една лажица од ладно цедено масло од горчливи семки на кајсија (13,6 g) содржи 120 калории, 14 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со над 67 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со над 20 %, додека α -линоленската киселина АЛА (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена во траги. Од заситени масни киселини, најзастапени се палмитинската киселина со процентуална застапеност од околу 4 % и стеаринска киселина до 2 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има највисока концентрација на γ -токоферол од 350 до 600 мг/кг.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во маслото од горчливи семки на кајсија. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено масло од горчливи кајсии изнесува од 4000 до 4500 мг/кг масло. Ситостеролот е застапен во количество од 3400 мг/кг масло, Δ -5 авенастерол во количество од 350 мг/кг масло, додека кампестеролот и ситостанолот во количества под 200 мг/кг. Другите фитостероли како кампестанолот, Δ -7 кампестерол и Δ 5,24-стигмастадиенол се застапени во количества под 50 мг/кг масло.

Масло од горчливи семки на кајсија е најпознато по високата концентрација на витамин Б17 (амигдалин). Овој витамин има изразити антиканцерогени ефекти поради што се користи во народната медицина за третирање на болни од канцер. Супстанцијата амигдалин претставува цијанид врзан за шеќерна компонента која канцерните честички лесно ја препознаваат. Амигдалинот е тестирана на албино експериментални глувци во период од 13 недели и цијанидната група одговорна за антиканцерогениот ефект на амигдалинот не покажала токсичност кај ниту еден од тестираните глувци.

❖ Нутритивна вредност на масло од сусам

Маслото од сусам е познато по својата специфична арома поради која се употребува за подготовка на разни бисквити и слатки.

Една лажица од ладно цедено масло од сусам (13,6 g) содржи 120 калории, 14 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со 40 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со 40-45 %, додека α -линоленската киселина АЛА (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена во траги. Од заситените масни киселини, палмитинската киселина е застапена до 10 %, додека стеаринската киселина е застапена околу 5 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има релативно високо количество на γ -токоферол до 500 мг/кг. Другите витамини од групата Е како δ -токоферолот и пластохроманол-8 се застапени во траги во сусамовото масло.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во маслото од сусамот. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено сусамово масло изнесува од 5500 до 6000 мг/кг масло. β -ситостеролот е застапен во количество од 3300 мг/кг масло, Δ^5 -авенастерол во количество од 500 мг/кг масло, додека кампестеролот помеѓу 900 и 1000 мг/кг. Стигмастеролот е присутен до 320 мг/кг. Другите фитостероли се застапени во количества под 100 мг/кг масло.

Редовното конзумирање на сусам кај 38 пациенти со покачени маснотии во крвта (покачени триглицериди, вкупен холестерол и „ЛДЛ“ холестерол) ги намалува во период од 60 дена.

❖ Нутритивна вредност на ладно цедено сончогледово масло

Во последно време спроведени се истражувања на новопроизведени ладно цедени сончогледови масла од 4 висококвалитетни хибриди на сончоглед одгледани на територијата на Македонија – „Експерто“, „Таленто“, „БГ-Фила“ и „Дијамантис“. Овие нови ладно цедени сончогледови масла се нов иновативен производ на македонскиот пазар. За првпат, експерименталните масла се произведени со ладно цедење на температура под 40 °C од висококвалитетни сорти на сончоглед со висока содржина на олеинска киселина (преку 80 %) што ги прави стабилни и погодни за печење и пржење. За првпат на македонскиот пазар фирмата „Агрофила“ произведе нови сончогледови масла кои освен што ги задржаа сите биоактивни материи (токофероли, фитостероли, фосфолипиди) содржат низок процент на линолеинска киселина (под 20 %) што ги прави стабилни за термичка обработка на храната (пржење и печење). За разлика од претходно произведуваните сончогледови масла со ниска содржина на олеинска киселина и висока содржина на линолеинска киселина кои се употребуваа за салати, десерти, преливи и приготвување на термички непроцесирана храна, новопроизведените сончогледови масла имаат многу поголема стабилност дури и од рафинираните сончогледови масла. Маслото произведено од сончогледовиот хибрид „Експерто“ содржи 86,2 % олеинска киселина и само 4,6 % линолеинска киселина. Сончогледовото масло произведено од хибрирот „Таленто“ содржи 83,1 % олеинска киселина и само 6,7 % линолеинска киселина. Сончогледовото масло произведено од новиот хибрид „БГ-Фила“ содржи 82,3 % олеинска киселина и 7,6 % линолеинска киселина додека маслото произведено од сончогледовиот хибрид „Дијамантис“ содржи 74,9 % олеинска киселина и 18,2 % линолеинска киселина. Ваков состав на масни киселини во новопроизведените масла овозможи оксидациска стабилност преку 5 часа додека сончогледовите масла произведени од хибридите „Таленто“ и „БГ-Фила“ имаа преку 9 часа оксидациска стабилност. Доколку се земе предвид дека претходно произведуваните високолинолеински сончогледови масла имаа околу 3 часа оксидациска стабилност, новопроизведените сончогледови масла имаат трипати повисока стабилност при термичка обработка на храната (пржење и печење). Понатаму, резултатите од преостанатите параметри како што се киселински и

пероксиден број, јоден и сапунификациски број добиени од анализи покажаа дека сончогледовите масла произведени од висококвалитетни сорти на сончоглед имаат значително подобри параметри отколку претходно произведуваните масла. Јодниот број се движеше во опсег од 84 до 94,5 g I₂ на 100 g масло, сапунификацискиот број во опсег од 188-190,5 mg КОН на грам масло, киселинскиот број во опсег од 0,11 до 0,34 %, додека пероксидниот број беше во опсег од 0,74-1,35 O₂ на килограм масло. Овие параметри покажаа дека новопроизведените масла се поотпорни на оксидација за разлика од претходно произведуваните масла што може да им го продолжи рокот на употреба на овие масла. Редовната употреба на овие новопроизведени масла од висококвалитетни хибриди од сончоглед може да помогнат во намалување на лошиот ЛДЛ и зголемување добриот ХДЛ холестерол, а фосфолипидите кои подобро се апсорбираат во организмот отколку триглицеридите имаат значителни антиоксидантни и диуретски својства. Со овој иновациски ваучер за првпат произведени се ладно цедени сончогледови масла со поголема термичка стабилност (преку 9 часа оксидациска стабилност) без рафинирање. Овие масла може да се класифицираат како функционална храна што не содржи штетни транс-масни киселини кои најчесто се формираат кај термички нестабилни масла и предизвикуваат кардиоваскуларни заболувања и артериосклероза.

Сончогледово масло е едно од најупотребуваните масла во исхраната. Една лажица од ладно цедено сончогледово масло (13,6 g) содржи 120 калории, 14 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина произведена од високоолеински сорти на сончоглед (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со над 80 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со околу 6 %, додека α -линоленската киселина АЛА (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена до 1 %. Од заситените масни киселини, најзастепани се палимитинската и стеаринската киселина со процентуална застапеност од 3-4 %, додека арахидинската киселина е застапена околу 1 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Сончогледовото масло содржи смоли, каротеноиди, лецитин и токофероли (витамин Е). Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има највисока концентрација на α -токоферол над 200 мг/кг. Во количество под 5 мг/кг присутни се и трагите од β -токоферол, γ -токоферол, δ -токоферол и пластохроманол-8. Вкупното количество на витамин-Е активни компоненти се движи околу 300 мг/кг.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во сончогледово масло. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено сончогледово масло изнесува од 3000 до 3500 мг/кг масло. β -ситостеролот е застапен во количество од 1500 до 1800 мг/кг масло, Δ 7-стигмастанол до 500 мг/кг масло, кампестеролот, стигмастеролот, хлестеролот и Δ 7-авенастерол во количества од 100 до 300 мг/кг, додека кампестанолот, кампестерол, Δ 5-авенастерол и Δ 5,24-стигмастадиенол под 100 мг/кг.

Според најновите истражувања спроведени на 242 пациенти со карцином на бели дробови, утврдено е дека сончогледовото масло игра важна улога при забавување на развојот на карциномот.

❖ Нутритивна вредност на масло од коноп

Една лажица од ладно цедено масло од коноп (13,6 g) содржи 120 калории, 14 г масни киселини, 0 г протеини и 0 г јаглехидрати. Олеинската киселина (мононезаситена омега 9 масна киселина) е застапена со 13 % од вкупните масни киселини. Линолеинската киселина (полинезаситена омега 6 масна киселина) е застапена со 57 %, додека α -линоленската киселина АЛА (полинезаситена омега 3 масна киселина) е застапена до 18 %. Транс форми на масни киселини одговорни за покачување на лошиот „ЛДЛ“ холестерол се застапени под 1 %.

Најзначајно за ова масло е тоа што за разлика од сите други масла има највисока концентрација на γ -токоферол до 650 мг/кг. Другите витамини од групата Е како α и δ -токоферол се застапени во траги во маслото од коноп. Вкупното количество на витамини од групата Е во ова масло достигнува до 700 мг/кг масло.

Фитостеролите се природни антиоксиданси присутни во маслото од коноп. Вкупното количество на фитостероли во ладно цедено масло од коноп изнесува до 3500 мг/кг. β -ситостеролот е застапен во маслото до 2400 мг/кг, кампестеролот до 500 мг/кг и Δ 5-авенастерол до 220 мг/кг. Другите фитостероли се застапени во количества под 100 мг/кг масло.

Испитувањето на глумците покажало дека диета во која е вклучено маслото од коноп помага во регулирањето на крвниот притисок.

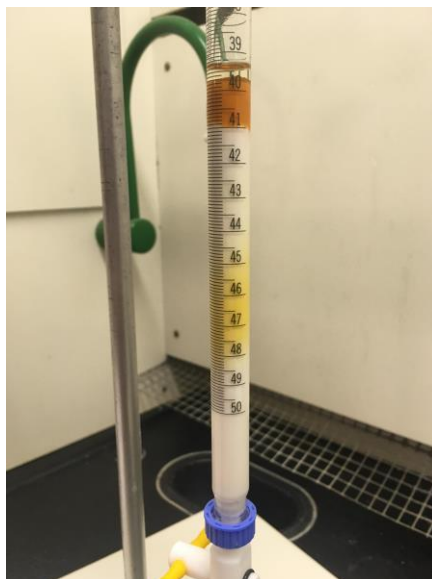
10. Техники за одредување на квалитет на масла

10.1. Хроматографија

Хроматографијата се дефинира како раздвојување на смеса од две или повеќе соединенија или јони преку дистрибуција или распределување помеѓу две фази од кои едната е стационарна, а другата мобилна. Во зависност од природата на двете фази постојат повеќе типови на хроматографија. Најпознати хроматографски техники се: **цврсто-течна** (хроматографија со колона, тенкослојна и хроматографија на хартија), **течно-течна** (високоэффективна течна хроматографија, противструјна или изолациона хроматографија) и **гасно-течна** (парна фаза). За да се разјасни процесот на разделување на компонентите неопходно е да се објаснат адсорбентите што се употребуваат најчесто при цврсто-течна хроматографија.

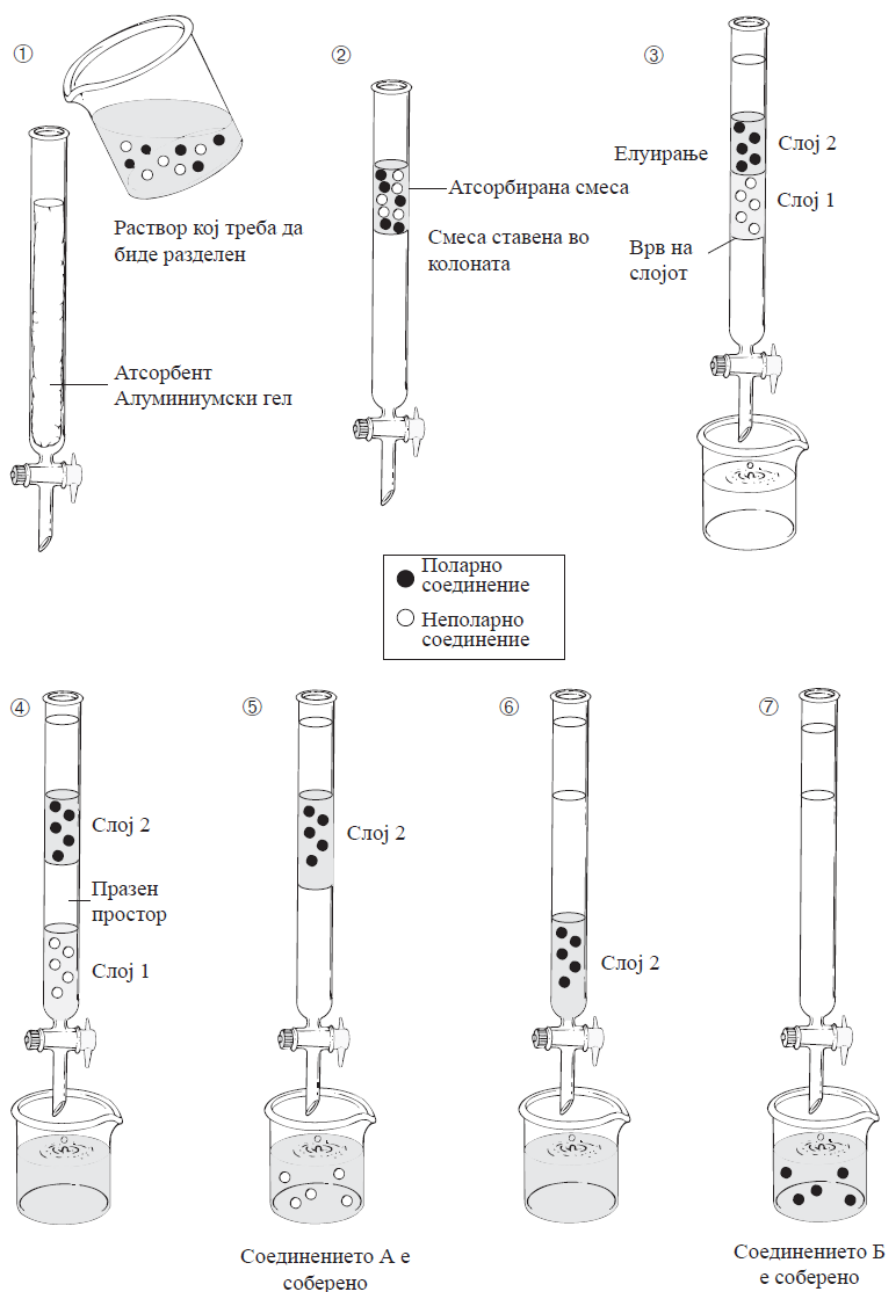
10.1.1. Хроматографија со колона (колонска хроматографија)

Хроматографијата со колона е техника базирана врз адсорпција и растворливост. Таа е, всушност, цврсто-течна фазна распределувачка техника. Цврст може да биде кој било материјал што не се раствора во соодветната течна фаза. Цврсти супстанции кои најмногу се користат се силикатен гел $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ наречен силикатна киселина и алуминиумски гел $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ наречен **алумина**. Овие соединенија се користат во вид на прашок или во многу иситнета форма. Најголем дел од алуминиумскиот гел кој се користи за хроматографијата е приготвен од нечист боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Бокситот понатаму се раствора во врел натриум хидроксид и се филтрира за да се отстранат нерастворливите железни оксиди. Полнителот од рудата формира растворлив амфотерен хидроксид $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Хидроксидот се преципитира со CO_2 кој ја намалува рН вредноста на растворот и формира $\text{Al}(\text{OH})_3$. Кога се загрева $\text{Al}(\text{OH})_3$ ја губи водата и преминува во Al_2O_3 . Доколку добро иситнетиот алуминиумски гел (или силикатен гел) е додаден во растворот кој ги содржи органските соединенија, некои од органските соединенија ќе бидат прилепени или адсорбирани на површината на честичките од алуминиумскиот гел. Многу видови на интермолекуларни сили предизвикуваат органските молекули да се адсорбираат на површината на алуминиумскиот гел. Овие сили, во зависност од нивниот тип, се различни по јачина. Неполарните соединенија се сврзуваат со алуминиумскиот гел само преку Вандервалсовите сили. Овие сили се слаби и неполарните молекули не може да се адсорбираат силно доколку немаат екстремно голема молекуларна маса. Најважни интеракции се оние што се типични за органските молекули. Овие сили се од типот диполдипол или вклучуваат директна интеракција (координација, водородно сврзување или формирање на сол).



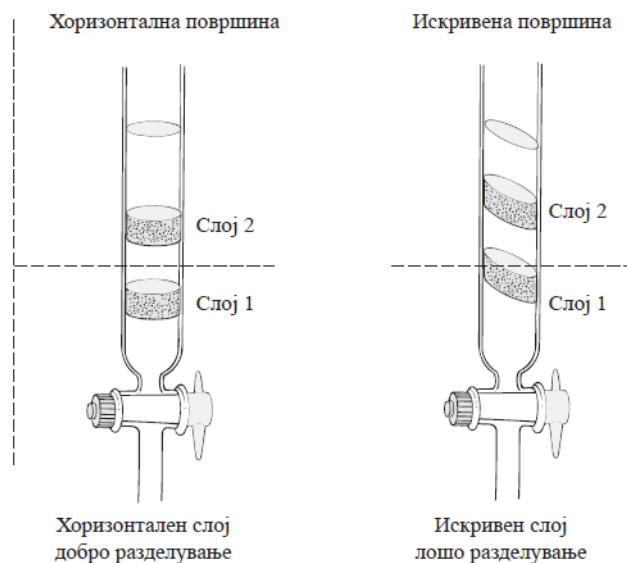
Слика 10.1. Хроматографија со колона и начин на елуирање

Соединенијата од смесата на почетокот се абсорбираат на површината од честичките од алуминиумскиот гел на горниот врв од колоната (слика 10.1.). Континуираниот проток на растворувачот низ колоната се елуира и на тој начин ги промива честичките од алуминиумскиот гел и растворот со компонентите од смесата која треба да се раздели се спушта надолу низ колоната. Растворите (или соединенијата кои треба да се разделат) се наречени **елуати** или **елутанти**, додека растворувачите се наречени **елуенти**. Како што растворите се спуштаат низ колоната по свежиот алуминиумски гел, се постигнува нова рамнотежа на распределување на компонентата помеѓу атсорбентот, растворот и растворувачот. Константата на рамнотежа определува како и на кој начин различни соединенија ќе се елуираат надолу со различна брзина во зависност од релативниот афинитет на атсорбентот, од една страна, и растворувачот, од друга страна. Бидејќи бројот на честичките од алуминиумскиот гел е голем, бидејќи се густо пакувани и бидејќи растворувачот се додава континуирано, бројот на рамнотежните состојби помеѓу атсорбентот и растворувачот е енормно голем. Како што компонентите од растворот се раздвојуваат, тие започнуваат да формираат подвижни слоеви (или зони) така што секоја компонента формира зона. Доколку колоната е доволно долга и другите параметри (дијаметар на колоната, атсорбент, растворувач и брзина на протокот) се точно нагодени, слоевите се раздвојуваат еден од друг оставајќи површина на полнителот со чист растворувач помеѓу нив. Како што секој слој (растворувач или раствор) истекува од дното на колоната, тој треба да биде собран во сад пред да истече другиот слој. Доколку параметрите споменати во текстот погоре не се избрани соодветно, различните слоеви се препокриваат или се елуираат на исто место од колоната. Резултатот е слабо раздвојување или, пак, воопшто да не настане никакво раздвојување на компонентите од смесата. Успешно хроматографско раздвојување е прикажано на сликата подолу.

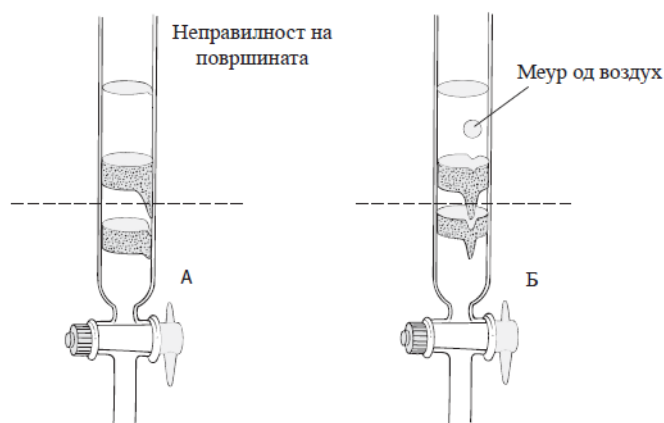


Слика 10.2. Секвенца од чекори при хроматографско разделување

Најкритична постапка во хроматографијата со колоне е пакувањето (полнењето на колоната) со атсорбент (слика 10.2.). Колоната мора да биде внимателно наполнета без грешки и при тоа не смее да има меурчиња од воздух или прекини по должината на полнителот во колоната. Како што минува низ колоната, компонентата формира **зона** или **слој**. Важно е најдолната линија на слојот да биде хоризонтална или вертикална по должина на колоната. Доколку двата слоја се блиски и немаат хоризонтална линија на долниот дел, невозможно е да соберете еден слој без да има примеси од друг слој. Долниот дел од вториот слој почнува да се елуира пред да се собере комплетно првиот слој. Оваа ситуација може да се види на сликата подолу.

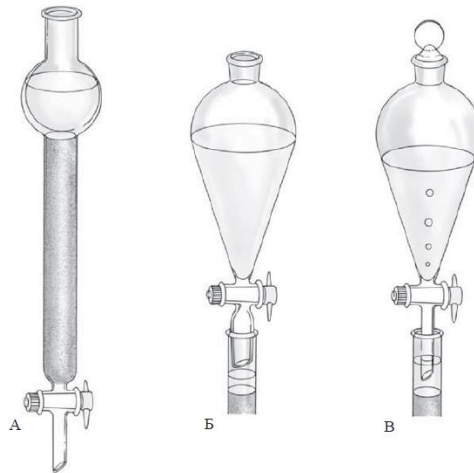


Слика 19.5. Споредба на хоризонтални и искривени слоеви



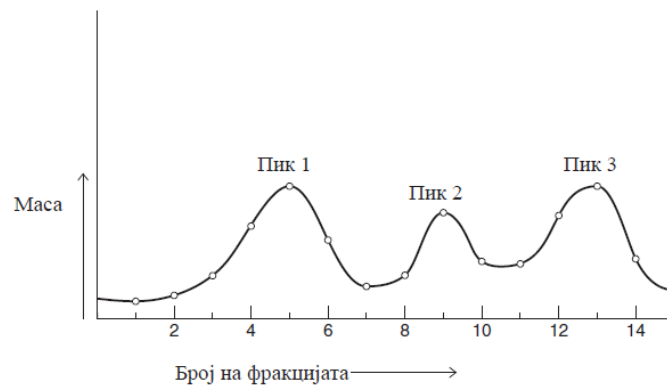
Слика 10.3. Проблеми при елуирање

Постојат две главни причини за овој проблем (слика 10.3.). Прво, површината на атсорбентот на врвот од колоната не е рамен и затоа слоевите на разделените супстанции не се хоризонтални. Второ, слоевите не се хоризонтални доколку колоната не е прицврстена правилно во вертикална положба од двете страни на рамнината (напред-назад и странично). Кога полните колони, мора да внимавате на овие два фактора. Другиот феномен е наречен развлекување или канализирање и се случува кога долниот дел од слојот се елуира понапред во однос на главниот дел од слојот. Развлекувањето се случува кога атсорбентот е пукнат или постојат нерегуларности во однос на површината на атсорбентот или постојат меурчиња од воздух низ полнителот. На тој начин, првиот дел од слојот се елуира побргу отколку остатокот на слојот по должината на колоната. Двата примера на развлекување се прикажани на сликата 10.4.



Слика 10.4. Проблеми при раздвојување

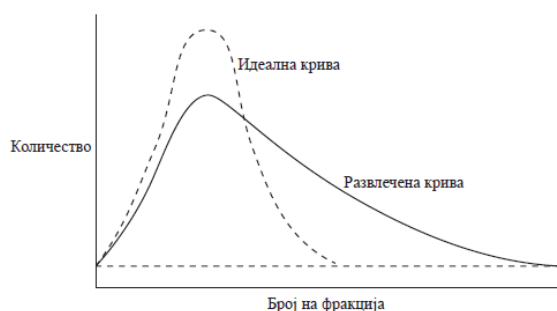
Овие методи се користат за да се избегнат нерегуларности или неправилно полнење на колоната. Поради тоа овие методи мора да се следат внимателно при подготвувањето на хроматографската колона. Грешките при полнењето на колоната се одразуваат врз квалитетот на разделувањето. Среќна околност е кога компонентите кои треба да бидат разделени се обоени. Во тој случај разделувањето може да се набљудува визуелно и различни слоеви може одделно да се соберат и да се елуираат од колоната. За најголем дел од органските соединенија, сепак, оваа среќна околност не постои и затоа треба да се користат други методи за определување на позициите на лентите. Најпознат метод за следење на разделувањето на безбојните соединенија е собирање на фракции со константен волумен во претходно измерени колби или епрувети за да испари растворувачот од секоја фракција и повторно да се измери садот заедно со фракцијата. Бројот на фракциите во однос на тежината по испарувањето на растворувачот од секоја фракција дава графикон сличен на оној претставен на сликата подолу.



Слика 10.5. Хроматограм со елуирани компоненти

Кога се користи само еден растворувач за елуирање, елуационата крива (количеството во однос на фракцијата), како онаа што е прикажана како цврста линија на сликата 10.5. вообичаено се забележува. Идеална елуација е прикажана со испрекинатата крива. При неидеална крива, се вели дека соединението се развлекло.

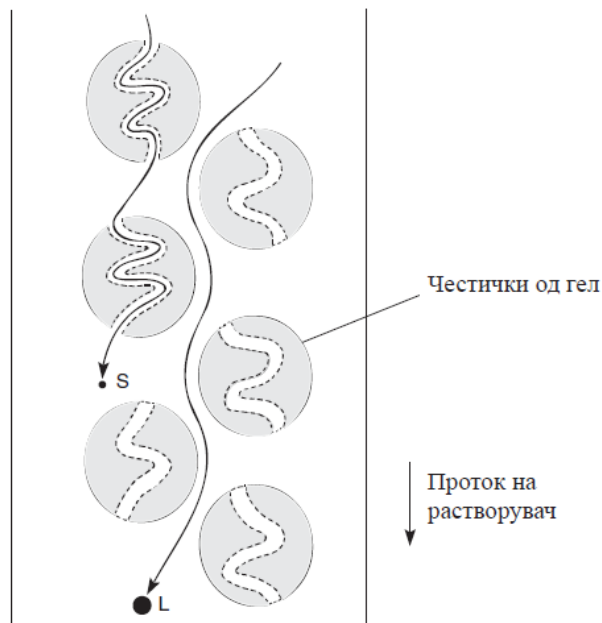
Развлекувањето може да интерферира со почетокот на кривата или пикот на второто соединение да биде слабо разделен од првиот. Еден начин да се избегне ова е константно да се зголемува поларноста на растворувачот со текот на елуирањето. На овој начин, во развлечениот дел од пикот, соединението што се елуира ќе се придвижи побргу наназад отколку нанапред и на тој начин развлечениот дел ќе се намали формирајќи речиси идеален пик (слика 10.6.). При препокривање на секое од развоените соединенија при хроматографско разделување, доколку тоа се цврсти соединенија, најчесто различните фракции се комбинираат и испаруваат.



Слика 10.6. Елуациони криви: една идеална и една „развлечена“

- Гел-хроматографија

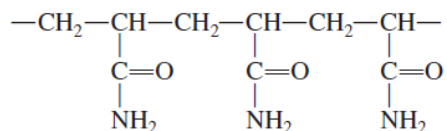
Стационарната фаза во гел-хроматографијата е составена од вкрстен полимерен материјал. Молекулите се разделени во однос на нивната големина со помош на нивната способност да пенетрираат низ ситеста (решеткаста) структура. Молекулите продираат низ порозна стационарна фаза и се придвижуваат по должината на колоната. Малите молекули пенетрираат низ порозната структура многу полесно отколку поголемите. Така, големите молекули се придвижуваат низ колоната побргу отколку помалите и први се елуираат. Разделувањето на молекулите со гел-хроматографија е претставено на сликата 10.7. Со адсорпциона хроматографија, користејќи материјали како алуминиумски гел или силикатен гел, редот на елуирање е најчесто спротивен. Малите молекули (со мала молекуларна маса) поминуваат побргу низ колоната отколку големите молекули (со голема молекуларна маса), бидејќи големите молекули се многу посилно привлечени од поларната стационарна фаза.



Слика 10.7. Гел-хроматографија

Еквивалентни термини што се користат за гел-хроматографската техника се гелфилтрациона хроматографија (биохемиски термин), гел-пермеациона хроматографија (хемиски термин во хемија на полимери) и молекуларно-ситеста хроматографија. Хроматографија со исклучување на маси е генерален термин за оваа техника и можеби со овој термин најдобро се опишува што, всушност, се случува на молекуларно ниво. Сефадекс е еден од најмногу користените материјали за гел-хроматографијата. Широко се користи од страна на биохемичарите за разделување на протеини, нуклеински киселини, ензими и јаглехидрати. Многу често како мобилна фаза се користи вода или водени раствори на пуфери. Од хемиска гледна точка, сефадекс е полимерен јаглеводород чии молекули се вкрстени. Степенот на вкрстеноста ја определува големината на „порите“ во полимерниот матрикс. Покрај тоа, хидроксилните групи од полимерот може да апсорбираат вода што му овозможува на материјалот да набабри. Како што набабрува матриксот, „порите“ се создаваат од него. Се произведуваат неколку типови на гелови, секој од нив со посебен сет од карактеристики. На пример, типот сефадекс-гел, како што е Г-75, може да ги раздвои молекулите со молекуларна маса (M_r) во опсег од 3000 до 70000. Овој гел може да раздели четирикомпонентна смеса која содржи компоненти со молекуларни маси од 10000, 20000, 50000 и 100000. Соединение со молекуларна маса од 100000 прво ќе помине низ колоната, бидејќи не може да пенетрира во полимерниот матрикс. Соединенија со молекуларна маса од 50000, 20000 и 10000 ќе пенетрираат низ матриксот со различен степен и на тој начин ќе бидат разделени. Молекулите ќе се елуираат според последователниот редослед на намалување на нивната молекуларна маса. Гелот повеќе ги разделува соединенијата во однос на големината на молекулите и структурата отколку според нивната молекуларна маса. Сефадекс LH-20 е дизајниран за неводени раствори. Некои од хидроксилните групи се алкилирани и на тој начин полнителот може да набабри и во водени и во неводени услови (всушност сега има „органиски карактер“). Овој материјал може да се користи со неколку органиски

растворувачи како што е алкохол, ацетон, метиленхлорид и ароматични јагледородоци. Еден друг вид на гел во суштина претставува полиакриламидна структура (Bio-Gel P и Poly-Sep AA). Фрагмент од полиакриламидна структура е прикажан подолу:

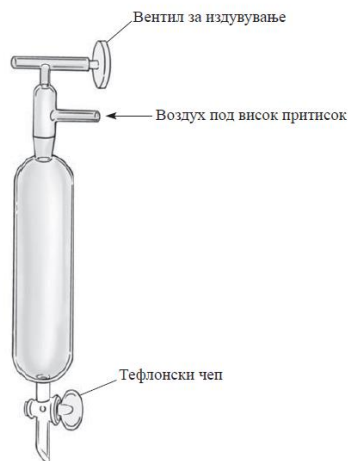


Со геловите од овој тип, исто така, може да се користи вода и некои поларни органски растворувачи. Тие претендираат да бидат многу постабилни отколку сефадекс, посебно во кисела средина. Полиакриламидите може да се употребуваат во многу биохемиски истражувања вклучувајќи ги макромолекулите. За раздвојување на синтетички полимери, вкрстени полистиренски нишки (кополимери на стирен и дивинил бензен) се користат во најголем број случаи. Фрагментите се повторно набабрени пред да почнат да се користат. Заеднички органски растворувач може да се користи при елуирање на полимерите. Како и во случај на други гелови, соединенијата со голема молекуларна маса се елуираат пред соединенијата со мала молекуларна маса.

- Флеш-хроматографија

Еден од недостатоците на хроматографијата со колона е тоа што за раздвојување на големи количества на примероци, времето потребно за целосно раздвојување може да биде премногу долго. Исто така, резолуцијата која е можна за поединечен експеримент може да биде нарушена поради предолгото време што е потребно за експериментот. Ова се случува поради тоа што слоевите од соединенијата кога се придвижуваат низ колоната може многу бавно да се развлечат. Оваа техника може да биде многу корисна за надминување на гореспоменатите проблеми. Оваа техника, наречена флеш-хроматографија, всушност, претставува многу едноставна модификација на вообичаената хроматографија со колона. При флешхроматографијата, атсорбентот се полни во релативно кратка стаклена колона и се вдува воздух под притисок за да се забрза протокот на растворувачот низ атсорбентот. Апаратот кој се користи за флеш-хроматографијата е прикажан на сликата 10.8. Стаклената колона е затворена со тефлонски чеп на дното за да го контролира протокот на растворувачот. Подлогата од стаклена волна е ставена на дното од колоната за да ја држи подлогата на атсорбентот. На стаклената волна се нанесува слој од песок. Колоната се полни со атсорбент користејќи го методот за суво пакување. Кога ќе се наполни, колоната се затвора на врвот и целиот апарат се поврзува со извор на воздух или азот под висок притисок. Горниот затворен дел од колоната е дизајниран така што возможно е прецизно контролирање на притисокот приложен на врвот од колоната. Како извор на воздух под висок притисок најчесто се користи специјално адаптирана пумпа за воздух. Типичната колона како атсорбент најчесто содржи силикатен гел (големина на честички = 40-63 μm) полнета во висина од 5 инчи (12,7 cm) во стаклена колона со дијаметар од 20 mm. Приложениот притисок на колоната треба да биде таков за да може протокот на растворувачот да достигне

брзина од 2 инчи (5,08 cm)/минута. Овој систем е најсоодветен за раздвојување на соединенија од **250 mg примерок**. Воздухот под висок притисок го придвижува воздухот низ атсорбентот во колоната многу побргу отколку што тој сам би се придвижувал под дејство на гравитационата сила. Бидејќи растворувачот е принуден да се придвижува побргу, редуцирано е времето што им е потребно на супстанциите за да поминат низ колоната. Во суштина, едноставно приложување на воздух под притисок може да ја редуцира чистотата на раздвојување, бидејќи компонентите од смесата нема да имаат доволно време да ја постигнат рамнотежата во соодветните разделени слоеви. Како и да е, при флеш-хроматографијата може да се користи многу поситен атсорбент отколку во случај на вообичаена хроматографија. Со многу помала големина на честичките од атсорбентот, контактната површина се зголемува и острината на разделувањето се подобрува. Во едноставна варијанта на оваа идеја не се користи воздух под притисок. Наместо тоа долниот крај од колоната има чеп кој е поврзан со вакуумски сад за вшмукување. Со постигнување на вакуум во системот, растворувачот многу побргу се придвижува низ атсорбентот во колоната. Вкупниот ефект на оваа варијанта е сличен со оној добиен кога воздух под притисок се приложува на врвот од колоната.



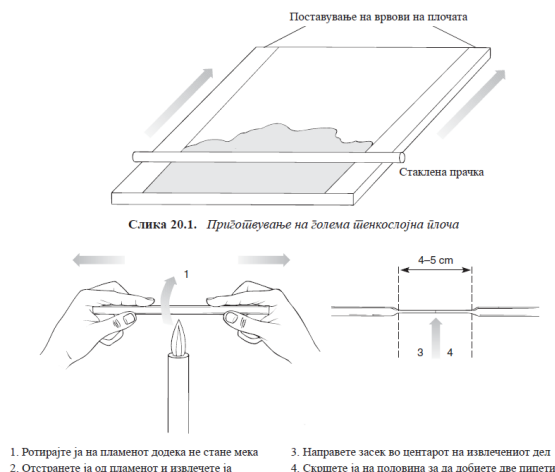
Слика 10.8. Апаратура за флеш-хроматографија

- Тенкослојна хроматографија

Тенкослојната хроматографија (TLC) е многу важна техника за брзо разделување на компоненти и квантитативни анализи на мали количества примерок. Оваа техника е многу слична со хроматографијата со колона. Всушност, раздвојувањето на компонентите кај тенкослојната хроматографија треба да се разбере спротивно од начинот на разделување на компонентите кај хроматографијата со колона. Кај тенкослојната хроматографија растворувачот се искачува по плочата од долу нагоре, додека кај хроматографијата со колона растворувачот се придвижува од врвот на колоната надолу. Како и хроматографијата со колона, TLC е цврсто-фазна разделувачка техника. Понатаму, при движењето на мобилната фаза, не е дозволено да се исцедува растворувачот. Тоа е предизвикано со искачување на мобилната фаза преку тенкослојниот филм од атсорбентот што е прицврстен на подлогата. Најупотребуваните подлоги се направени од пластичен материјал, но се користат и други материјали. На подлогата со распрскување се нанесува тенок слој од атсорбент

и се остава да се исуши. Ваквата прекриена и исушена плоча е наречена тенкослојна плоча или тенкослојна подлога (често се користат микроскопски подлоги за да се приготват тенкослојни плочи или подлоги). Кога тенкослојната плоча ќе се постави исправено во тегла која на дното содржи мало количество на растворувач, растворувачот се искачува по слојот на атсорбентот со помош на капиларно движење. При TLC, примерокот се нанесува на плочата пред да започне искачувањето на растворувачот по атсорпциониот слој. Примерокот најчесто се нанесува како мала точка на долниот дел од плочата (близу до базната линија). Оваа техника најчесто се нарекува капнување. Плочата се капнува со повторување на постапката на нанесување на примерок со мала капиларна пипета. Кога наполнетата пипета ја допира површината на плочата примерокот се впива на атсорбентот во вид на точка.

Како што растворувачот се искачува по плочата, примерокот се разделува помеѓу мобилната фаза којашто се придвижува и неподвижната стационарна фаза. Во текот на овој процес, вие всушност вршите развивање на тенкослојна плоча. При ова развивање, различните компоненти во смесата започнуваат да се раздвојуваат. Како и при хроматографијата со колона, најмалку поларната супстанција се придвижува најбргу во однос на пополарните супстанции. Како резултат на разделувањето настануваат разлики во односите на придвижувањето на одделните компоненти од една смеса. Доколку во смесата се присутни многу компоненти, секоја од нив има своја карактеристична растворливост и атсорптивни својства во зависност од функционалните групи во структурата. Обично, стационарната фаза е многу поларна и силно ги привлекува поларните компоненти. Мобилната фаза која се придвижува е најчесто помалку поларна отколку атсорбентот и поларните супстанции патуваат бавно нагоре, или не патуваат воопшто, додека неполарните супстанции се придвижуваат многу побргу. Кога тенкослојната плоча е развиена, се вади од теглата или од садот во кој плочата се развивала и се остава да се исуши целосно од растворувачот (слика 10.9.). Доколку смесата која била нанесена претходно во вид на точка се развила, ќе се појави вертикална серија на точки на плочата. Секоја точка одговара на разделена компонента или соединение од оригиналната смеса. Доколку соединенијата од смесата се обоени супстанции, различните точки ќе бидат јасно видливи по разделувањето. Понатаму, многу често „точките“ нема да бидат видливи, бидејќи тоа се, всушност, безбојни супстанции. Доколку точките не се појавуваат, тие може да бидат видливи само ако се употреби т.н. визуелизациски метод. Често, точките може да бидат видливи доколку плочата се изложи на ултравиолетово зрачење па поради тоа употребата на ултравиолетовата ламба е најчестиот визуелизациски метод. Исто така, многу често се користат и пареи од јод. Плочите се внесуваат во комора во која има кристали на јод и плочата се остава извесно време во комората. Јодот реагира со различни соединенија атсорбирани на плочата за да даде обоена смеса која е јасно видлива. Бидејќи јодот многу често ги менува соединенијата со реакција, соединенијата од смесата не може повторно да се конвертираат во појдовни соединенија како пред реакцијата со јод.

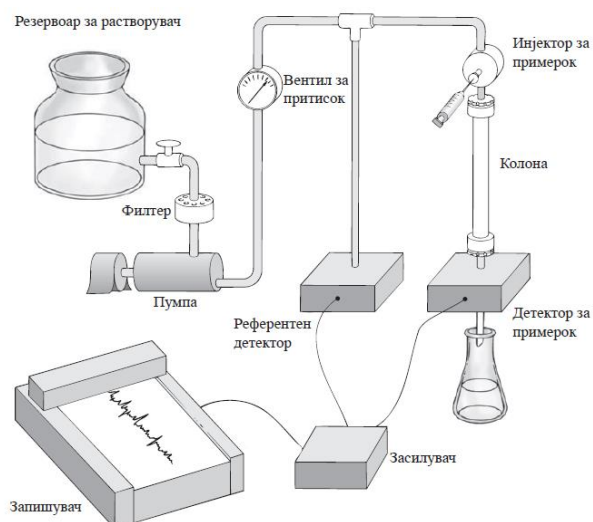


Слика 10.9. Развивање на плоча при разделување со тенкослојна хроматографија

10.1.2. Високоефикасна течна хроматографија (HPLC)

Раздвојувањето што треба да се постигне е поголемо доколку пакувањето во хроматографската колона е направено погусто со користење на атсорбент со мали димензии на честичките. На тој начин молекулите од растворот наидуваат на поголема површина на која може да се атсорбираат и да поминат низ колоната. Во исто време, местото за растворувачот помеѓу честичките се намалува. Како резултат на ова збиено пакување, рамнотежата помеѓу цврстата и течната фаза се поставува многу бргу со многу пократки колони и степенот на раздвојување значително се подобрува. Недостаток на ова густо пакување во колоната е тоа што растворувачот низ колоната поминува многу бавно или може дури и да застане. Гравитационата сила не е доволно силна за го придвижи растворувачот низ толку густо пакувана колона.

Една релативно понова техника може да се примени за да се добие многу подобро разделување во густо пакувана колона. Пумпата го придвижува растворувачот низ полнителот на колоната. Како резултат на ова, протокот на растворувачот се забрзува додека предноста на добро разделување се задржува. Оваа техника наречена **високоефикасна течна хроматографија (HPLC)** многу се употребува при разделувања кои не се изводливи преку хроматографија со колона. Бидејќи пумпата најчесто овозможува притисок од 1.000 тори на квадратен инч (пси), оваа техника е позната како **високоефикасна течна хроматографија**. Не е потребен висок притисок и задоволително разделување може да биде постигнато дури и при притисок помал од 100 пси. Основниот дизајн на HPLC инструментот е прикажан на слика 8.10. Инструментот ги содржи следните суштински компоненти: резервоар за растворувач, филтер за растворувач и дегазирувач, пумпа, вентил за притисок, систем за инјектирање на примерок, колона, детектор, засилувач и електронска контрола и запишувач на хроматограм.



Слика 10.10. Високоэффектисен течен хроматограф

Најважен фактор што треба да се земе предвид кога се избира сет од експериментални услови е **природата на материјалот за пакување во колоната**. Исто така, можете да ја земете предвид и големината на колоната со која треба да се врши разделување. Обично, хроматографската колона е пакувана со атсорбенти како што се силикатен или алуминиумски гел. Понатаму, атсорбентите користени за HPLC имаат многу помала големина на честичките отколку онаа користена за хроматографија со колона. Најчесто големината на честичките е во опсег од 5 μm и 20 μm во дијаметар за HPLC и со големина од околу 100 μm за хроматографија со колона. Атсорбентот е пакуван во колона за да може да го издржи приложениот притисок типичен за овој тип на експерименти. Генерално, колоните се изработени од не’рѓосувачки челик, иако постојат колони што се изработени од цврст полимерен материјал (“PEEK”-Poly Ether Ether Ketone) кои се, исто така, комерцијално достапни. Потребна е цврста колона за издржување на притисокот кој може да биде применет. Колоните се прицврстени со не’рѓосувачки челични спојки кои овозможуваат добро прицврстување помеѓу колоната и цевката која ја поврзува колоната со други компоненти од инструментот.



Слика 10.11. Колони за високоэффектисна течна хроматографија

Колоните може да исполнуваат голем број на специјализирани анализи. Подолу се наведени само четири од најважните типови колони: 1. Нормално-фазна

хроматографија; 2. Реверзно-фазна хроматографија; 3. Јоно-разменувачка хроматографија; 4. Хроматографија со исклучување на маси.

Во најголем број типови на хроматографија, атсорбентот е многу пополарен отколку мобилната фаза. На пример, цврсто пакуваниот материјал кој може да биде алуминиумски или силикатен гел има голем афинитет кон поларни молекули отколку растворувачот. Како резултат на тоа, молекулите во примерокот силно се привлечени од цврстата фаза и нивното придвижување по должината на колоната е многу помало отколку придвижувањето на растворувачот низ колоната. Времето што е потребно за да може супстанцијата да ја измине должината на колоната е определено од поларноста на растворувачот. Општо кажано, кога растворувачот станува многу поларен тогаш супстанциите побрзо се придвижуваат во колоната. Ова однесување е познато под името нормално-фазна хроматографија. При HPLC, кога инјектирате примерок на нормално-фазна колона и го елуирате со промена на поларноста на растворувачот, работите многу слично како при вообичаена хроматографија со колона. Недостаток на **нормално-фазната хроматографија** е тоа што ретенционото време е долго и слоевите имаат тенденција на „развлекување“. Многу повеќе се употребува **реверзно-фазната хроматографија**, бидејќи брзината со која молекулите од растворот патуваат помеѓу мобилната и стационарната фаза е многу поголема, што значи дека супстанциите низ колоната патуваат релативно брзо. Понатаму, проблемите со „развлекувањето“ на пиковите се редуцирани. Недостатокот на овој тип на колони се должи на хемиски сврзаната стационарна фаза која со текот на времето се распаѓа. Органските групи од површината на силикатниот гел полека хидролизираат и со текот на времето се добива нормална силикатна површина. Така, хроматографскиот процес кој се одвива во колоната полека се менува од реверзно-фазен во нормално-фазен механизам. Недостатокот може да се поправи со селектирање на колона во која цврстата фаза е помалку поларна отколку мобилната фаза. При овој тип на хроматографија, пакувањето со силикатен гел е третиран со алкилиран реагенс. Како резултат на тоа, неполарните алкил групи се сврзани за површината на силикатниот гел правејќи неполарен атсорбент. Алкилиран реагенс кој најчесто се употребува може да врзе ($-CH_3$), октил ($-C_8H_{17}$), или октадецил ($-C_{18}H_{37}$) групи на силикатната површина. Подоцнежната варијанта во која синџир од јаглерод 18 е врзан за силикатната површина е најмногу популарен. Овој тип на колона е познат под името колона со C18. Врзаните алкил групи имаат ефект сличен на оној кој може да се предизвика со екстремно тенок слој од органски растворувач кој ја прекрива површината на силикатните честички. Интеракциите кои се случуваат помеѓу супстанциите растворени во растворувач и стационарна фаза наликуваат на оние кои се случуваат при течно-течна екстракција. Честичките од растворот се распределуваат помеѓу двата „растворувача“, односно помеѓу мобилниот растворувач и органскиот слој на силикатот. Подолгите синџири од алкил групи кои се сврзани со силикатниот гел овозможуваат поефективни алкил групи кои имаат интеракции со молекулите од растворот. Други типови на цврсти полнителни материјали кои се користат во реверзно-фазната хроматографија се органски полимерни завршетоци. Овие завршетоци ја претставуваат површината на мобилната фаза која во голема мера по својата природа е органска. За раствори од јони, би требало да селектирате колона која е пакувана со смола која врши измена на јони. Овој тип на хроматографија е наречен

јоноизменувачка хроматографија. Јоноизменувачката смола, која може да биде анјоноизменувачка смола и катјоноизменувачка смола, зависи од типот на примерокот кој треба да биде разделен. Четвртиот тип на колона е познат како колона на исклучување на маси или гелфилтрациона колона. Димензиите на колоната најчесто зависат од апликацијата која сакаме да ја примениме. При аналитички апликации, типичната колона е изработена од цевка со внатрешен дијаметар од 4 до 5 mm, иако постојат аналитички колони со дијаметар од 1 до 2 mm. Типичната аналитичка колона има должина од околу 7,5 до 30 cm. Овој тип на колони е погоден за раздвојување на примерок од 0,1 до 5 mg. Со колони со помал дијаметар можно е да се извршат анализи со примероци помали од 1 микрограм. Високоэффексната течна хроматографија е одлична аналитичка техника, но разделените соединенија може да бидат и изолирани. Поради тоа, оваа техника може да се користи и во препаративни експерименти. Како и во хроматографијата со колона, фракциите може да бидат собрани во одделни садови како што излегуваат од колоната. Растворувачот може да испари од фракциите, овозможувајќи ви да ги изолирате разделените компоненти од оригиналната смеса. Примероците кои се со ред на големина од 5 до 100 mg може да бидат разделени семипрепаративно, односно на семипрепаративна колона. Димензиите на семипрепаративната колона изнесуваат најчесто 8 mm на внатрешниот дијаметар и должина од 10 cm. Семипрепаративната колона е практичен избор кога сакате да користите иста колона за аналитички и препаративни разделувања. Семипрепаративната колона е доволно мала за да овозможи соодветна осетливост на анализите, но исто така може да прими поголемо количество на примероци кога треба да ги изолирате соединенијата од смесата. Дури и поголеми примероци може да бидат разделени со користење на препаративна колона. Овој тип на колона е полезен кога сакате да соберете компоненти од смесата и потоа да користите чисти примероци за дополнителни анализи (на пример, за последователни хемиски реакции или спектроскопски анализи). *Препаративната колона може да има внатрешен дијаметар од 20 mm и да биде долга 30 cm. Препаративната колона може да прими примерок од 1 g на едно инјектирање.*

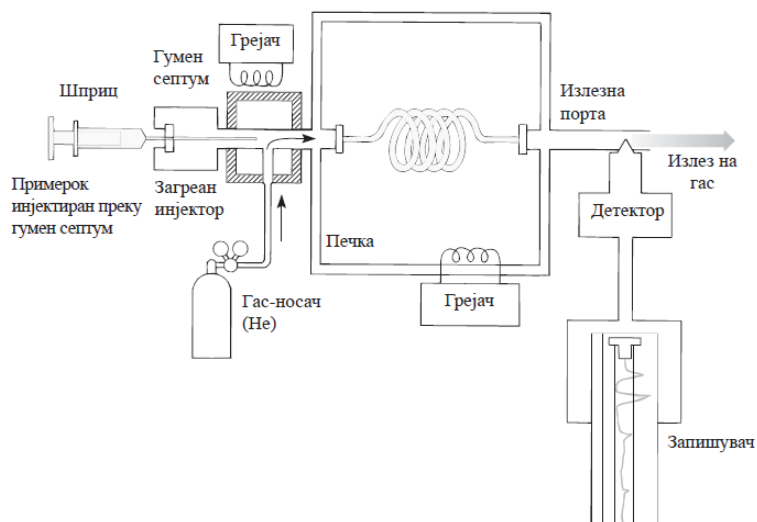
Ако за целосно раздвојување се користи единечен растворувач (или смеса од растворувачи) тогаш се вели дека станува збор за изократски хроматограм. Достапна е специјална електронска опрема со HPLC инструменти за да ви овозможи софтверска промена на составот на растворувачот од почеток до крајот на хроматографското разделување. Овие системи се нарекуваат градиентно-елуирачки системи. Со градиентно елуирање, времето потребно за разделување може значително да се скрати. Од особено значење е HPLC растворувачите да бидат чисти. Тесните колони и малите честички на пакувањето во колоната бараат растворувачите да бидат многу чисти и да не содржат растворени цврсти нечистотии. Во најголем број случаи, растворувачите може да бидат филтрирани низ ултрафин филтер и дегазирани (да се отстранат растворливите гасови) пред тие да бидат употребени. Со избирање на градиентот на растворувачи се зголемува моќта на елуација во текот на експериментот. Крајниот резултат значи дека компонентите од смесата претендираат да се движат многу бавно низ колоната. Тие може да се забрзаат како што се зголемува моќта на елуацијата на растворувачот која градиентно се зголемува. Инструментот може да биде програмиран да го смени составот на растворувачот

следејќи го линеарниот градиент или нелинеарниот градиент, во зависност од специфичните барања на разделувањето. Неопходно е да се овозможи проток низ детекторот за да се определи супстанцијата која поминала низ колоната. Во најголем број случаи детекторот ја детектира промената на индексот на рефракција на течноста и нејзината промена во составот или апсорпцијата на растворот во ултравиолетово или во видливо подрачје на светлина. Детекторот кој одговара на промените на индексот на рефракција во растворот може да се забележи кај најголем број од универзалните HPLC детектори. Рефрактивниот индекс од течноста поминува низ детекторот полека, но тоа е многу значајно, бидејќи ги забележува промените на течноста од чист растворувач во течност која освен растворувач содржи и органски раствор. Овие промени во рефрактивниот индекс може да бидат забележани и споредени со рефрактивниот индекс на чист растворувач. Потоа се забележува разликата во индексите како пик на графиконот. Недостатокот на овој детектор е во тоа што тој мора да одговара на сосема мали промени во рефрактивниот индекс. Како резултат на тоа, детекторот станува нестабилен и тешко се урамнотежува. Кога компонентите од смесата имаат некој вид на апсорпција во ултравиолетовиот или во видливиот регион во спектарот, тогаш детекторот се прилагодува да ја детектира апсорпцијата на поединечна бранова должина од светлината. Овој тип на детектор е многу постабилен и читањето на сигналите е многу поверодостојно. За жал, многу органски соединенија не апсорбираат ултравиолетова светлина и за нив овој тип на детектор не може да се користи. На сликата подолу е прикажана апаратура за препаративна високоефикасна течна хроматографија со колектор за собирање на елуирани компоненти (пикови) во одделни епрувети. Оваа апаратура најмногу се употребува за изолација на природни продукти од сложени смеси.

10.1.3. Гасна хроматографија

Гасната хроматографија е една од најмногу користените техники за раздвојување и анализирање на природни продукти кои може да испарат без да се распадат. Оваа техника најмногу се користи за контрола на чистотата на супстанциите и за раздвојување на компоненти од смеса. Исто така, може да се определат и релативните количества на компонентите во смесата. Во некои случаи, гасната хроматографија може да се користи за идентификација на компонента. При анализирање на мали количества, може да се користи и како препаративен метод за изолирање на чисти супстанции од мало количество на смеса. Во суштина, гасната хроматографија наликува на хроматографијата со колона, но од неа се разликува во три чекори. Прво, процесот на разделување на соединенија може да се случи помеѓу мобилната гасна фаза и стационарната течна фаза (за разлика од неа, кај хроматографијата со колона мобилната фаза е течност, а стационарната фаза е цврст адсорбент). Второ, температурата на гасниот систем може да биде контролирана, бидејќи колоната се наоѓа во изолирана печка. И трето, концентрацијата на која било компонента во гасната фаза е функција само од парниот притисок. Бидејќи гасната хроматографија ги раздвојува компонентите во смесата на база на нивните парни притисоци (или температури на вриење), оваа техника во принцип е слична на фракционата дестилација. При работа со мали количества најчесто е потребно да се изолираат соединенија во смеса. Фракционата дестилација вообичаено би се користела доколку е потребно разделување на поголеми количества на материјал. Апаратот кој се користи за гасно-течна хроматографија е познат под името гасен

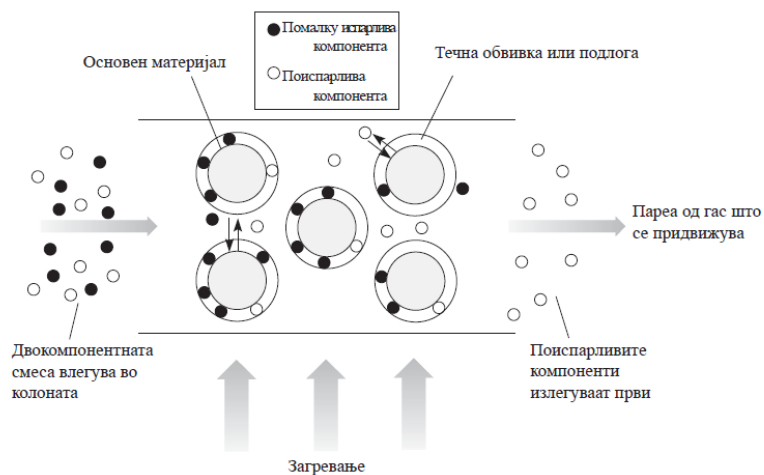
хроматограф. Шематски приказ на еден гасен хроматограф е прикажан на сликата 10.12. Прикажани се основните делови на апаратот. Примерокот се инјектира во хроматографот и веднаш се испарува во загреана комора наречена инјектор и се придвижува со помош на гас-носач. Испарениот примерок потоа се насочува кон колона наполнета со честички прекриени со течен адсорбент. Колоната е сместена во температурно контролирана печка. Како што примерокот поминува низ колоната, подложен е на многу гасно-течни разделителни процеси и компонентите се разделуваат. Како што секоја компонента ја напушта колоната, нејзиното присуство се детектира со електричен детектор кој генерира сигнал што го забележува запишувачот на хартија за исцртување на графикони. Многу модерни инструменти се опремени со микропроцесор кој може да биде програмиран да ги смени параметрите, како на пример температурата на колоната додека смесата се разделува. Ова овозможува оптимизација на процесот на разделување на компонентите за да се заврши разделувањето за релативно кратко време.



Слика 10.12. Шематски приказ на GC-MS гасен хроматограф

Срцето на гасната хроматографија е пакуваната колона. Колоната најчесто е направена од бакар или од не'рѓосувачки челик, но понекогаш може да се користи и стакло. Најчесто употребувани дијаметри на колоната се 1/8 инчи (3 mm) и 1/4 инчи (6 mm). За да се изработи една колона, исечете парче цевка со посакуваната должина и прикачете соодветни ферули на двата краја за да се прикачи колоната на инструментот. Најчесто употребувана должина е 4-12 стапки, но некои колони може да имаат и должина од 50 стапки. Внатрешноста на колоната потоа се полни со стационарна фаза. Материјалот што е избран за стационарна фаза најчесто е течност, смола или цврста супстанција која се топи на ниска температура. Овој материјал треба да биде релативно неиспарлив, односно да има низок парен притисок и висока температура на вриење. Затоа течностите што се користат најчесто се јаглеводороди со висока температура на вриење, силиконски масла, смоли, полимерни естри, етери и амиди. Течната фаза најчесто е нанесена на основниот материјал. Како основен метаријал најчесто се користи огноотпорна тула. Многу методи се изведуваат токму на слој од течности со висока температура на вриење нанесени на честички од основниот

материјал. Најлесно е да се раствори течност (или смола или цврста супстанција со ниска температура на топење) во испарлив растворувач како метиленхлорид (Т.В. 40 °C). Огноотпорната тула (или друг основен материјал) се додава во овој раствор кој потоа полека се испарува (со ротор-евапоратор) за да може секоја честичка од основниот материјал да биде прекриена. Во крајниот чекор, течно-фазната обвивка на основниот материјал е пакувана во туба колку што е можно порамномерно. Цевката од колоната има таков облик што може лесно да се смести во печката од гасниот хроматограф со двата краја поврзани на влезот и излезот од гасот. Изборот на течната фаза најчесто зависи од два фактора. Прво, најголем дел од течните фази имаат повисок температурен лимит над кој тие повеќе не би можеле да се користат. Над специфичниот лимит на температура, течната фаза би почнала да „крвави“ од колоната. Второ, мора да се земе предвид материјалот кој треба да се раздели. За поларни примероци најсоодветна е поларна течна фаза, додека за неполарни примероци неполарна течна фаза. Течната фаза најдобро функционира кога супстанциите што треба да се раздвојат се раствораат во неа. Најголем број од истражувачите денеска повеќе практикуваат да купуваат пакувани колони од комерцијални производители отколку да ги пакуваат сами. Достапни се различни типови и должини. Замена за пакуваните колони се Голаевите или стаклени капиларни колони со дијаметар од 0,1-0,2 mm. Со овие колони не е потребна цврста основа и течнота директно се наноси на внатрешната страна на сидовите од колоната. Течните фази кои најмногу се користат за стаклени капиларни колони се слични по состав на оние кои се користат за пакувани колони. Такви се DB-1 (слична на SE-30), DB-17 (слична на DC-710) и DB-Wax (слична на Carbowax 20M). Должината на капиларната колона е најчесто многу поголема од 50-100 стапки. Поради големата должина и малиот дијаметар се зголемуваат интеракциите помеѓу примерокот и стационарната фаза. Гасните хроматографи опремени со вакви колони со мал дијаметар се во состојба да ги разделат компонентите поефективно отколку инструментите опремени со пакувани колони. Откако е избрана соодветната колона, наполнета со пакување и прикачена, гасотносач (најчесто хелиум, аргон или азот) протекува низ колоната на која е нанесена течната фаза. Смесата од соединенијата кои треба да се разделат се придвижува со помош на гасот-носач при што компонентите постигнуваат рамнотежа меѓу двете фази – подвижна гасна фаза и стационарна течна фаза (слика 10.13.). Течната фаза е позната и како стационарна, бидејќи е адсорбирана на површината од основниот материјал. Примерокот е инјектиран во гасен хроматограф со помош на микролитарски шприц. Инјектиран е како течност или раствор низ гумен септум во загреана комора позната под името инјектор каде што испарува и се придвижува со помош на гас-носач.

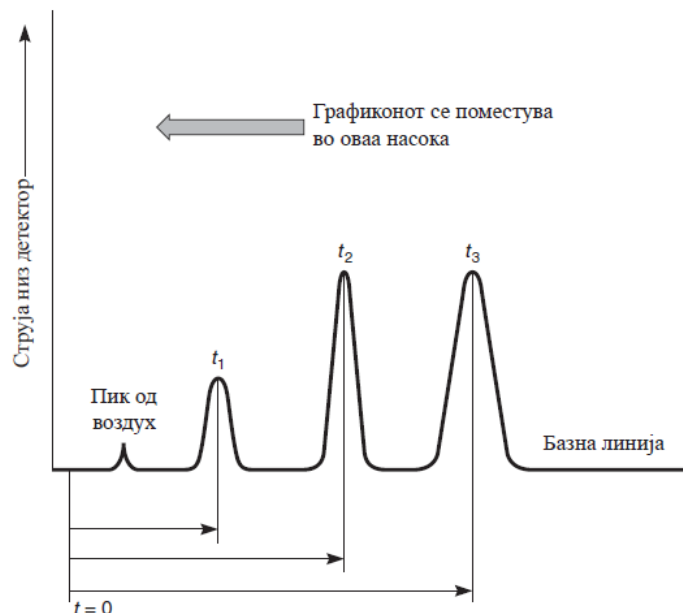


Слика 10.13. Процес на разделување во гасна хроматографија

Кога оваа смеса стасува до колоната којашто е загреана во печка со контролирана температура, тогаш започнува процесот на постигнување на рамнотежа помеѓу течната и парната фаза. Времето што е потребно за да помине примерокот низ колоната е функција од времето за кое примерокот поминува во парната фаза и времето поминато во течната фаза. Колку повеќе време примерокот поминува во парната фаза, толку побргу ќе помие низ колоната. При најголем број на разделувања, компонентите од примерокот имаат слични растворливости во течната фаза. Според тоа, времето што различни соединенија го поминуваат во парната фаза првично е функција од парниот притисок на соединенијата. Тоа значи дека поиспарливите соединенија први стигнуваат до крајот на колоната, како што е прикажано на сликата 8.15. Кога е избрана соодветна температура на печката и соодветна течна фаза, тогаш компонентите во инјектираната смеса патуваат низ колоната со различни брзини и на тој начин се разделуваат. Брзината со која даденото соединение патува низ гасниот хроматограф ја определуваат неколку фактори. Прво, компонентата со пониска температура на вриење најчесто патува побрзо низ гасниот хроматограф отколку компонентите со повисоки температури на вриење. Причината лежи во тоа што колоната е загреана и компонентите со ниска температура на вриење секогаш имаат повисоки парни притисоци отколку компонентите кои имаат висока температура на вриење. Генерално, компонентите со иста функционална група колку што имаат поголема молекуларна маса толку имаат подолго ретенционо време. За најголем дел од молекулите температурите на вриење се зголемуваат како што се зголемува молекуларната маса. Доколку колоната е загреана на превисока температура, целата смеса без да се раздвои ќе испари и ќе помине низ колоната со иста брзина како и гасот-носач и нема да се постигне рамнотежа со течната фаза. Од друга страна, при премногу ниска температура, смесата се раствора во течната фаза и никогаш повторно не испарува. На тој начин се задржува во колоната. Вториот фактор е брзината на проток на гасот-носач. Гасот-носач не смее да ги придвижува премногу брзо молекулите од примерокот во парната фаза, бидејќи тие не ќе можат да постигнат рамнотежа со оние растворени во течна фаза. Ова може да резултира со слабо разделување на компонентите во инјектираната смеса. Доколку брзината на протокот е премногу бавна, слоевите понатаму се шират и настанува слабо

разделување. Третиот фактор е избор на течна фаза која се користи во колоната. Молекуларната тежина, функционалните групи, поларноста на молекулите од компонентите во смесата која треба да се раздели мора да се земат предвид кога се избира течната фаза. За јаглеводороди, на пример, се користат различни типови на материјали во споредба со естрите. Материјалот кој треба да се раздели треба да се раствори во течна фаза. Корисниот температурен лимит на течната фаза мора да биде земен предвид при селектирањето. Четвртиот фактор е должината на колоната. Компонентите кои при разделувањето се многу блиски една до друга најчесто бараат анализирање во подолги колони отколку сосема различни компоненти. Многу видови на изомерни смеси влегуваат во „тешка“ категорија. Компонентите од изомерни смеси патуваат низ колоната со многу слични брзини. Поради тоа, за нивното разделување неопходна е подолга колона за да се земат предвид разликите помеѓу нив кои можеби постојат. Гасната хроматографија е многу корисна во случај кога за многу смеси не постои ниту еден друг адекватен метод. Второ, помалку од 1-10 μl ($1\mu\text{L} = 10^{-6} \text{ l}$) од смесата може да се раздели со оваа техника. Предноста е особено важна кога се работи со мали количества. Трето, кога гасната хроматографија е поврзана со електронски запишувач (да се види следната дискусија) количеството на секоја компонента што е присутно во смесата може да биде определено квантитативно. Опсегот на соединенијата кои може да бидат разделени со гасна хроматографија зависат од гасови како што се кислородот (со температура на вриење од 183 °C) и азотот (со температура на вриење од 196 °C) за органски соединенија со температури на вриење преку 400 °C. Единствено барање за овие компоненти кои треба да се разделат е дека тие имаат значајни парни притисоци на температури на кои тие може да бидат разделени и може да бидат, исто така, термостабилни на таа температура. За да се следи разделувањето на смесата инјектирана во гасниот хроматограф неопходно е да се користи електронски апарат наречен детектор. Најчесто се користат два типа на детектори: термичко-спроводлив детектор (ТСД) и пламено-јонизирачки детектор (ПЈД). Термичко-спроводливиот детектор во наједноставен случај претставува вжештена жица во пареите од гасови на излезот од колоната. Жицата е загреана со константен електричен напон. Кога пареите од гасот-носач поминуваат низ влакното, брзината со која се губи топлината и електричната спроводливост имаат иста вредност. Кога составот на пареите се менува, се менува и брзината на протокот на топлината на влакното па, според тоа, се менува и неговата резистентност. Хелиумот, кој има термичка спроводливост повисока од кои било органски супстанции, е најчест гас-носач. Така, кога супстанцијата се елуира како проток на пареа, термичката спроводливост на мобилната фаза ќе биде помала отколку онаа на чист хелиум. Влакното ќе се загрее повеќе и отпорноста ќе се намали. Типичниот ТСД функционира врз основа на разликите. Користени се два детектори: еден изложен на гасот кој истекува и друг изложен на референтниот проток на чист гасносач. За да се постигне оваа ситуација, дел од пареите на гасот-носач скршнуваат пред да влезат во инјекторот. Овој дел од пареите поминува низ референтната колона во која нема примерок кој би требало да се раздвои. Додека гасот-носач поминува сам низ колоната, циркулацијата низ двата детектори е урамнотежена. Понатаму, кога примерокот се елуира од колоната, мостовите циркулираат неизбалансирано формирајќи електричен сигнал. Овој сигнал може да биде засилен и да се искористи од страна на запишувачот за да нацрта графикон. Запишувачот претставува

инструмент кој работи со придвижување на пенкалото поради неизбалансираност на мостови во однос на времето, константно придвижувајќи ја хартијата на која се црта графиконот. Ова забележување на одговорот на детекторот со запишувачот (струјата) во однос на времето е наречен хроматограм. Типичен гасен хроматограм е прикажан на сликата 10.14.

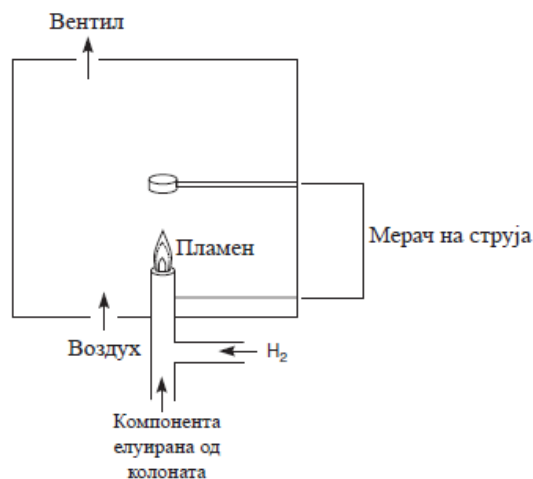


Слика 10.14. Гасен хроматограм

Кај пламено-јонизирачкиот детектор елуентот од колоната влегува директно во пламенот добиен со запалување на водород, органското соединение согорува во пламенот, јонските фрагменти се собираат во вид на прстен околу пламенот. Добиениот електричен сигнал се засилува и се испраќа до запишувачот на сличен начин како кај ТСД, освен што ПЈД не дава пик од воздух. Главна предност на ПЈД е тоа што тој е селективен и може да се користи за анализирање на мали количества на примерок. Исто така, бидејќи ПЈД не одговара на вода, гасниот хроматограф со ваков детектор може да се користи за анализирање на водени раствори. Кај овој детектор има два недостатоци, а тоа е дека е потежок за работа и примерокот се уништува. Поради тоа, ПЈД може да се користи само за препаративна работа. Периодот што е потребен за да може инјектираната компонента да помине низ колоната се нарекува ретенционо време на таа компонента. За даден сет од константни услови (проток на гас-носач, температура на колоната, должина на колоната, течна фаза, температура на инјекторот, носач), ретенционото време на една компонента е секогаш константно (слично како R_f вредноста за тенкослојната хроматографија). Ретенционото време се мери од времето на инјектирање до времето на поместување на пенкалото (струја на детекторот) за компонентата која се испитува. Оваа вредност, кога се добива под контролирани услови, може да ја идентификува компонентата со директно споредување на вредноста на познато соединение определено под исти услови. За полесно мерење на ретенциони времиња, многу прецизни запишувачи се прилагодени да ја поместуваат хартијата со брзина која

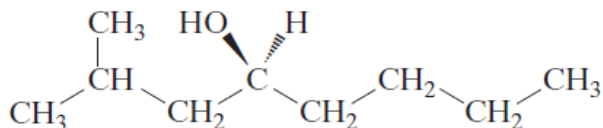
одговара на времето на движење низ еден поделок на шрафирана хартија за исцртување на графикони.

Најголем дел од модерните гасни хроматографи прикачени се за „база на податоци“ која користи сметач или микропроцесор за да ги процесира податоците. Со овие инструменти графиконот најчесто нема поделоци. Наместо тоа, сметачот го печати ретенционото време најчесто најблиску до 0,01 минута над секој пик.



Слика 10.15. Шематски приказ на пламено-јонизирачки детектор

Периодот што е потребен за да може инјектираната компонента да помине низ колоната се нарекува ретенционо време на таа компонента. За даден сет од константни услови (проток на гас-носач, температура на колоната, должина на колоната, течна фаза, температура на инјекторот, носач), ретенционото време на една компонента е секогаш константно. Последна иновација во гасната хроматографија се хиралните атсорбентни материјали кои овозможуваат раздвојување на стереоизомери. Интеракцијата помеѓу поединечен стереоизомер и хирален атсорбент може да биде различна во споредба со интеракцијата на спротивниот стереоизомер и хиралниот атсорбент. Како резултат на тоа ретенционите времиња на стереоизомерите значително се разликуваат и овозможуваат јасно разделување. Интеракциите помеѓу хиралната фаза и хиралниот атсорбент вклучуваат водородно сврзување и дипол-дипол интеракции, иако може да бидат вклучени и други врски. Едниот енантиомер би требало многу посилно да се сврзе за хиралниот атсорбент отколку спротивниот енантиомер. На сликата 8.17. е прикажан хирален хроматограм од раздвоени L и D форми на аминокиселини.



Слика 10.16. (S)-(+)-2-метил-4-октанол

Површината под пикот на гасниот хроматограм е пропорционална со количеството (молови) на елуираното соединение. Според тоа, процентуалниот состав на смесата може да биде приближно еднаков на релативните површини под пиковите. Во овој метод на анализирање се зема предвид тоа дека детекторот е еднакво

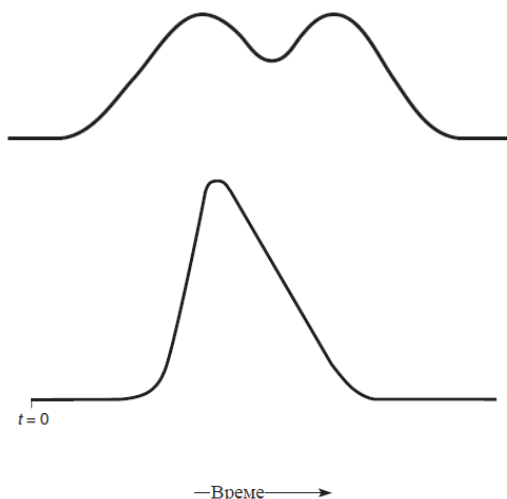
осетлив на сите елуирани соединенија и дека во однос на количествата дава линеарен одговор. Како и да е, може да се земе предвид дека овој метод дава прилично точни резултати. Наједноставен метод за мерење на површината под пикот е геометриска апроксимација или триангулација. Во овој метод ја множите висината h од основата на пикот над базната линија на хроматограмот со ширината на пикот на половина од неговата големина $w_{1/2}$. Базната линија е изедначена на тој начин што се повлекуваат две линии на краевите од пикот. Овој метод дава добри резултати само доколку пикот е симетричен. Доколку пикот е развлечен или несиметричен, најдобро е да се исече пикот со ножици и парчињата хартија да се измерат на аналитичка вага. Бидејќи масата на пикот нацртана на парче хартија е константна од место до место, односот на површините е ист со односот на масите. Постојат различни инструментални делови во составот на запишувачот кои овозможуваат автоматско запишување на секое количество. Еден метод што се користи вклучува еден вид пенкало кое врши маркирање или интеграција на површината под секој пик. Друг метод вклучува електронски приклучоци кои автоматски ја печатат површината под секој пик како и процентуалниот состав на примерокот. Многу модерни бази на податоци го означуваат врвот на секој пик со ретенционо време изразено во минути. Кога обележувањето е комплетирано, сметачот печата табела на сите пикови со нивни ретенциони времиња, површини и проценти од нивните вкупни површини (збир на сите пикови) за секој пик. Сепак, треба да бидат преземени некои превентивни мерки при користењето на овие резултати, бидејќи сметачот нема секогаш да ги вклучи малите пикови и во некои случаи нема да ја земе предвид резолуцијата на некои пикови кои се многу блиску еден до друг или, пак, се прекриваат. Доколку постојат повеќе пикови, а сакате однос само на два пика, ќе мора да го определите нивниот процент со пресметување само на тие две површини или дајте му наредба на инструментот да ги интегрира само тие два пика. За многу апликации треба да се има предвид податокот дали детекторот е еднакво осетлив за сите елуирани компоненти. Компонентите со различни функционални групи или со различен опсег на молекуларни маси понекогаш може да дадат различни одговори со двата ТСД и хроматограф добиен со пламено-јонизирачки детектор (ПЈД).



Слика 10.17. Триангулација на пик

Сепак, разделувањето на енантиомерите не е секогаш едноставно. Лоша резолуција настанува кога се инјектира премногу количина од примерокот или доколку колоната е премногу кратка или има премногу голем дијаметар. Вушност, компонентите од течната фаза не се разделуваат добро меѓу двете фази, а тоа може да се случи поради погрешно нагодени параметри. Кога пиковите се слабо разделени, многу е потешко да се определи релативното количество на секоја компонента. Развлекувањето може да се појави како резултат на преголемо количество на инјектиран примерок во гасниот хроматограф. Друга причина за развлекување на

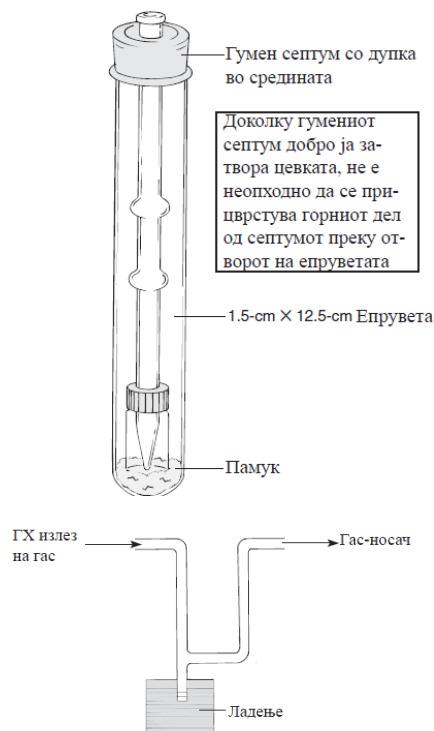
пиковите од компонентите е нивната поларност, како што е случај со алдехидите и кетоните. Овие компоненти може привремено да се адсорбираат на ѕидовите од основниот материјал во колоната доколку тој не е соодветно прекриен со течна фаза. Поради тоа тие не се елуираат како слој и настанува развлекување.



Слика 10.18. Слабо разделување и развлекување на пикови

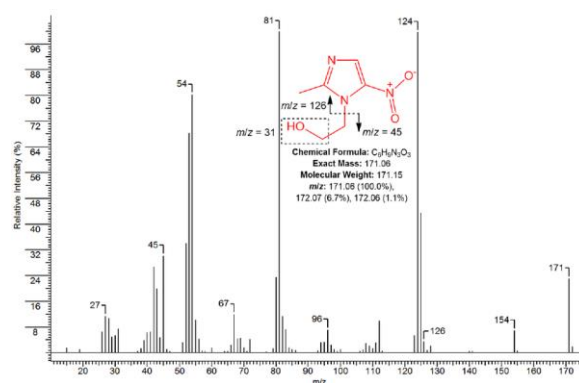
Собирање на изолиран пик (компонента) од една смеса вклучува цевка за собирање на гасови (слика 10.19.). Цевката за собирање е позиционирана на излезниот дел од колоната во метален адаптер со внатрешен дијаметар од T 5/5 поврзан со излезот на колоната. Кога примерокот се елуира од колоната во гасна фаза, се лади со поврзаниот адаптер и настанува кондензација во цевката за собирање на примерок. Цевката за собирање на гас се отстранува од адаптерот кога запишувачот индицира дека анализираниот примерок целосно поминал низ колоната. Откако е собран првиот примерок, процесот може да биде повторен со друга цевка за собирање на гас. За да се изолира течност, се додава стеснување во цевката за собирање во конусна вијалица од 0,1 mL што има внатрешен дијаметар од T 5/5. Во текот на центрифугирањето примерокот се придвижува на дното од конусната вијалица. Откако ќе се размонтира апаратот, течноста може да се отстрани од вијалицата со шприц за да се определи температурата на вриење на течноста или да се анализира примерокот со инфрацрвена спектроскопија. За определување на масата на примерокот, треба да биде измерена празната конусна вијалица со капаче и потоа повторно да се измери вијалицата заедно со течноста. Пожелно е да се исуши цевката за собирање и конусната вијалица во печка за да се избегне контаминацијата со вода или со други растворувачи кои се користат за чистење на оваа стаклена цевка. Друг метод за собирање на примерок е поврзување на замка за собирање на крајниот дел од колоната. Едноставна замка, соодветна за работа со мали количества, е прикажана на сликата 10.20. Соодветно ладење се овозможува со мраз, течен азот или со сув ацетон. На пример, доколку ладењето се изврши со течен азот (Т.В. 196 °C) и гасот-носач е хелиум (Т.В. 269 °C), вообичаено соединенијата вријат над температурата на течен азот и се фаќаат во замката во мала епрувета на горниот дел од цевката во форма на латинска буква U. Малата цевка е поставена под точката каде што се поврзува со поголема цевка, цевката се крши и примерокот за анализа се

отстранува. За да се собере секоја компонента од смесата, мора да се смени замката по собирањето на секој примерок.



Слика 10.19. Цевка за собирање на примерок со кондензација при гаснохроматографско разделување и замка за собирање на течна компонента

Неодамна развиена варијанта на гасна хроматографија е позната под името гасна хроматографија-масена спектрометрија (GC-MS). Во оваа техника, гасниот хроматограф е поврзан со масен спектрометар. Во суштина, масениот спектрофотометар игра улога на детектор. Пареата од гас влегува во гасниот хроматограф преку вентил во колона каде што преку влезот за примерокот влегува во масен спектрометар. Дел од пареата од гас влегува во јонизирачката комора на масениот спектрометар. Молекулите во пареата на гасот во јонизирачката комора се конвертираат во јони и на тој начин добиениот гасен хроматограм, всушност, претставува графикон на време во однос на проток на јони кој претставува мерка за бројот на продуцирани јони. Во исто време молекулите кои се конвертираат во јони се забрзани и поминуваат низ масен анализатор на инструментот. Инструментот потоа го определува масениот спектар на секоја фракција елуирана од колоната на гасниот хроматограф. Недостаток на овој метод претставува потребата за брзо скенирање на масениот спектрометар. Инструментот мора да го определи масениот спектар на секоја компонента од смесата пред следната компонента да излезе од колоната со цел спектарот на една супстанција да не биде онечистен од спектарот од друга фракција (слика 10.21.).



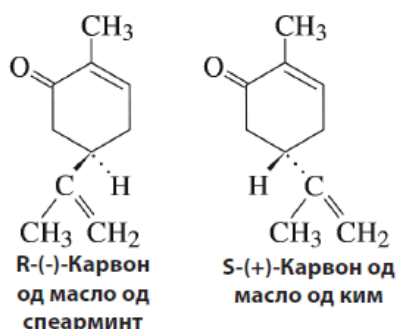
Слика 10.21. Масен спектар на една компонента од MS детектор

Поради нивната висока ефикасност капиларните колони се користат за гасна хроматографија и во најголем број случаи компонентите се комплетно разделени пред да биде анализирана пареата од гасот. Типичниот GC-MS инструмент има можност за добивање на најмалку еден скен во секунда во опсег од 10-300 аму. Возможни се дури и повеќе скенови доколку се анализира тесен опсег на маси. Користејќи капиларни колони, понатаму, анализаторот треба особено да внимава примерокот да не содржи какви било честички кои би можеле да го попречат протокот на гасот низ колоната. Заради оваа причина, примерокот внимателно се филтрира низ многу фин филтер пред да се инјектира во хроматографот. Друг начин на анализа на податоци е пребарување на секое соединение низ база на податоци за соединенија. Базите на податоци на речиси сите инструменти имаат т.н. „библиотеки на масени спектри“ во нивната компјутерска меморија. Доколку компонентите се познати соединенија, тие може да бидат идентификувани врз основа на податоците што постојат во стручната литература со споредба на нивните масени спектри со масените спектри на соединенијата што се наоѓаат во компјутерската библиотека. На овој начин „листата на погодоци“ може да биде генерирана во однос на можноста дека соединението во библиотеката одговара на познатата супстанција. Типичен печатен документ на податоци од GC-MS инструментот ќе биде можното соединение кое одговора на масениот спектар на соединение, имињата на соединенијата, нивниот CAS Nos како и „квалитетниот“ или „доверливиот“ број. Последниот број овозможува определување на тоа колку е блиску масениот спектар на супстанцијата од оној што се наоѓа во компјутерската библиотека. Една варијација на GC-MS техниката подразбира поврзување на Фуриертрансформ инфрацрвен спектрометар (FT-IR) на гасен хроматограф. Супстанциите кои се елуираат од гасниот хроматограф се детектирани со поточно определување на инфрацрвен спектар отколку нивниот масен спектар. Нова техника која наликува на GC-MS е високоефикасна течна хроматографија-масена спектрометрија (HPLCMS). HPLC е поврзан низ специјален сврзувачки уред за масен спектрометар. Супстанциите кои се елуираат низ HPLC колоната се детектираат со масен спектрометар и нивните маси може да бидат прикажани, анализирани и споредени со стандарден спектар најден во компјутерска библиотека изработена за овој инструмент.

11. Практични вежби

11.1. Вежба бр. 1. Определување на квалитет на масло од ким и спеарминт

Во овој експеримент ќе ги споредите (+)-карвонот од масло од ким и (-)-карвонот од масло од спеарминт со помош на гасна хроматографија. Доколку имате соодветна гасна хроматографија од препаративна скала, може да пригответе чисти примероци од секој од карвоните од нивните соодветни масла. Доколку опремата не е достапна, вашиот асистент ќе ви даде чисти примероци од двата карвона набавени од комерцијални извори, а секоја работа со гасната хроматографија ќе биде стриктно аналитичка. Мирисите на двата енантиомерни карвона значително се разликуваат еден од друг. Присуството на еден или на друг изомер го дава карактеристичниот мирис на секое од маслата. Разликата во мирисите е очекувана, бидејќи мирисните рецептори во носот се хирални. Овој феномен во кој хиралните рецептори интерферираат различно со секој од енантиомерите на хиралното соединение е наречен хирално препознавање. Иако треба да очекуваме оптичката ротација на изомерите (енантиомери) да биде со спротивен знак, другите физички својства треба да бидат идентични. Така за двата (+) и (-) карвони претпоставуваме дека инфрацрвените спектри, ретенционите времиња во гасната хроматографија, рефрактивните индекси и температурите на вриење ќе бидат идентични. Според тоа, единствени разлики во својствата што можете да ги забележите се различните мириси и различните знаци на ротација на полариметарот.



Слика 11.1. Хемиска структура на карвон изолиран од масло од спеарминт и масло од ким

Маслото од ким најмногу содржи лимонен и (+) карвон. Гасниот хроматограм за ова масло е прикажан на сликата погоре. (+) карвон (Т.В. 203 °C) може лесно да биде раздвоен од лесно испарливиот лимонен (Т.В. 177 °C) со гасна хроматографија, како што е прикажано на сликата. Доколку имаше препаративен гасен хроматограф, (+) карвонот и лимоненот може да бидат собрани одделно како елуенти од гасно хроматографската колона. Спeарминт маслото содржи главно (-) карвон со мало количество на лимонен и сосема мало количество на терпени со ниска температура на вриење, α- и β-феландрен. Гасниот хроматограм на ова масло, исто така, е прикажан на сликата. Со препаративна апаратура можете лесно да го соберете (-) карвонот доколку тој постои во колоната. Понатаму, многу потешко е да го соберете лимоненот во чиста форма. Возмoжно е да биде контаминиран со други терпени, бидејќи сите имаат слична температура на вриење.

ПОСЕБНИ УПАТСТВА: Вашиот асистент ќе ви даде спеарминт или масло од ким или, пак, ќе избере едно од нив. Исто така, ќе ви бидат дадени инструкции која процедура од „Дел А“ треба да ја изведете. Треба да ги споредите вашите резултати со оние на некој што работи со вториот енантиомер.

ЗАБЕЛЕШКА: Доколку гасната хроматографија не е достапна, овој експеримент може да биде изведен со спеарминт или со масло од ким и со чисти примероци од (+) и (-) карвони.

Доколку соодветната опрема е достапна, вашиот инструктор може да бара од вас да извршите анализи со гасна хроматографија. Доколку е достапна препаративната гасна хроматографија, ќе се побара од вас да го изолирате карвонот од вашето масло. Ако користите аналитичка опрема, ќе можете само да ги споредите ретенционите времиња и површините од вашето масло со оние од другото есенцијално масло. Иако препаративната гасна хроматографија овозможува доволно примерок за да се сними спектар, сепак нема да имате доволно примерок за да ја изведете полариметријата. Во тој случај, доколку е потребно да се определи оптичка ротација на чисти примероци без оглед на тоа дали ќе употребите препаративна гасна хроматографија или не, вашиот асистент ќе употреби преполнета полариметриска епрувета за секој примерок.

ЗАБЕЛЕШКИ ЗА ИНСТРУКТОРОТ: Доколку студентите работат во парови, најдобро е секој студент да користи различно масло. Потребно е да биде спроведена обука за користење на гасна хроматографија за да бидат студентите во состојба да го потрошат ефикасно нивното време. Треба да подготвите хроматограми од двата изомера и лимонен како референтни стандарди. Соодветен референтен стандард вклучува смеса од (+) карвон и лимонен, а втората смеса (-) карвон и лимонен. Гасните хроматограми треба да бидат прикажани со ретенциони времиња или секој студент треба да направи копија од соодветниот хроматограм. Гасниот хроматограф треба да биде подготвен на следниот начин: температура на колона 200 °C, температура на инјектор и детектор 210 °C, проток на гас носач 20 mL/min. Препорачаната должина на колоната е 2,43 m (8 стапки) со Carbowax 20M како стационарна фаза. Вообичаено е да се користи инструментот Gow-Mac 69-350 со дополнителен препаративен систем за овој инструмент. Треба однапред да ја наполните полариметриската кивета (0,5 dm) со неразредени (+) и (-) карвони. Исто така, треба да има четири шишиња од масло од спеарминт и ким и (+) и (-) карвон. Двата енантиомера се комерцијално достапни.

ПРОЦЕДУРА

Дел А. Анализа на карвони

Примероците (или тие добиени со гасна хроматографија, „Дел Б“, или комерцијални примероци) треба да бидат анализирани со следните методи. Вашиот асистент ќе ве насочи за методот што ќе го користите. Споредете ги вашите резултати со оние на некој што користи различно масло. Покрај ова, измерете ја набљудуваната ротација од комерцијалните примероци на (+) карвон или (-) карвон. Вашиот асистент ќе ви даде полни полариметриски кивети.

АНАЛИЗИ ШТО ТРЕБА ДА БИДАТ ИЗВРШЕНИ СО СПЕАРМИНТ МАСЛО И СО МАСЛО ОД КИМ

Мирис. Внимателно помирисајте ги садовите со спеарминт и со масло од ким, и двата карвони. Околу 8-10 % од популацијата не може да ја детектира разликата помеѓу мирисите на оптичките изомери. Сепак, за многу луѓе разликата е очигледна. Забележете ги вашите импресии.

Аналитичка гасна хроматографија. Доколку го раздвоите вашиот примерок со препаративна гасна хроматографија, треба веќе да го имате вашиот хроматограм. Во тој случај треба да го споредите со оној што е снимен кај другиот со второто масло. Проверете дали сте ги добиле ретенционите времиња и површините, а ако не сте ги добиле тогаш набавете копија од хроматограмот на друг студент. Набавете аналитички гасен хроматограм од даденото масло од спеарминт или од ким и набавете го резултатот од другото масло од некој друг. Вашиот асистент можеби повеќе би сакал да ги изведете инјектирањата на примероците или да имате лаборант што ги инјектира. Процедурата за инјектирање на примерокот бара внимателна техника и специјални микролитарски шприцеви кои се многу кршливи и скапи. Доколку инјектирањето го правите сами, вашиот асистент претходно ќе ви даде соодветни инструкции. Определете ги ретенционите времиња за двете масла. Пресметајте го процентуалниот состав на двете масла.

АНАЛИЗИ ШТО ТРЕБА ДА БИДАТ ИЗВРШЕНИ СО ЧИСТИ КАРВОНИ

Полариметрија. Со помош на вашиот асистентот определете ја набљудуваната оптичка ротација α на чисти примероци од (-) карвон и (+) карвон. Последните се определуваат во преполнети полариметриски епрувети. Концентрацијата c ќе биде еднаква на густината на супстанцијата анализирана на 20 °C. Вредностите добиени од актуелните комерцијални примероци се 0,968 g/ml за (+) карвон и 0,9593 g/ml за (-) карвон. Вредностите во литературата за специфичните ротации се следните: $[\alpha]_{D20} = +61,7^\circ$ за (+) карвон и $62,5^\circ$ за (-) карвон. Овие вредности не се идентични поради присуството на траги од нечистотии. Полариметријата не се користи за сурови масла од спеарминт и од ким поради присуството на големи количества на лимонен и други нечистотии. Инфрацрвена спектроскопија. Снимете инфрацрвен спектар од еден примерок на (-) карвон од спеарминт масло и од примерок на (+) карвон од маслото од ким. Споредете ги вашите резултати со оние од лицето што работи на друг изомер. Доколку вашиот инструктор го бара тоа од вас, снимете инфрацрвен спектар и од (+) лимонен кој се наоѓа и во двете масла. Доколку е возможно, определете ги сите спектри користејќи чисти примероци. Доколку ги изолиравте примероците со препаративна гасна хроматографија, можеби е неопходно да додадете во примерокот 1-2 капки јаглерод тетрахлорид. Внимателно измешајте ги течностите со вовлекување на Пастер-пипета и исфрлање неколку пати. Може да биде корисно да го вовлечете врвот на пипетата со стеснет тип со цел да ја префрлите целата течност во конусна вијалица. Како алтернатива користете микрошприц.

11.2. Вежба бр. 2. Контрола на квалитет на масло од ким, цинамон, каранфилче, кумин и анасон

Во експеримент ќе дестилирате со пареа есенцијално масло од зачин. Можете вие да изберете или инструкторот да ви даде зачин од следната листа: силен зачин, ким, цинамон, каранфилче, кумин, анасон и свезден анасон. Од секој зачин може да се добие релативно чисто есенцијално масло. Структурите на главните компоненти од есенцијалното масло за сите зачини се дадени подолу. Вашиот зачин ќе ви даде една од тие компоненти. Вие треба да определите кое соединение го има во есенцијалното масло од зачинот што вие го дестилирате.

При определувањето на вашата структура следете ги следниве карактеристики (фреквенции на вибрациите) во инфрацрвениот спектар: C=O (кетон или алдехид), C-H (алдехид), O-H (фенол), C-O (етер), бензенски прстен и C=C (алкен). Исто така, анализирајте дали има вибрации надвор од рамнината што се карактеристични за ароматичен прстен и кои може да ви помогнат да определите супституција во бензенските прстени. Вибрациите надвор од рамнината, исто така, може да бидат полезни за да се определи степенот на супституција на двојната врска кај алкените. Постои доволна разлика во инфрацрвениот спектар на пет можни соединенија кои треба да ги идентификувате во вашето есенцијално масло. Во овој експеримент ќе ги идентификувате конститuentите на есенцијалното масло со гасна хроматографија – масена спектрометрија. Техниките кои се објаснети во експериментот ќе бидат искористени за мал истражувачки проект. Вашиот асистент ќе ви даде некој зачин или тревка за анализа или вие сами ќе си најдете ваш растителен материјал. Во овој проект нема да ви бидат дадени информации за компонентите во растителниот материјал што го истражувате.

ПОСЕБНИ УПАТСТВА: Пенењето може да биде сериозен проблем доколку добро сте го иситниле зачинот. Се препорачува да употребите пупка од каранфилче, цел силен зачин, цел свезден анасон или стапчиња цинамон наместо иситнет зачин. Сепак, мора да го иситните растителниот материјал со толчење во аван со толчник. Доколку вашиот асистент ви овозможи HPLC инструмент (HPLC = високоефикасна течна хроматографија – ВЕТХ), ќе треба да ги определите најдобрите услови за анализирање на инструментот под вашите услови. Вашиот асистент треба претходно да го тестира експериментот за да знаете која колона е најдобра за вашиот притисок и која брзина на проток на растворувач. Вашиот асистент ќе ви објасни како се работи со HPLC инструмент во вашата лабораторија. Инструкциите ќе бидат назначени од општата процедура за ракување со овој инструмент. Вашиот асистент ќе ви даде инструкции за приготвување на примерок и за специфичностите при работата со GC-MS инструмент (GC-MS = гасна хроматографија – масена спектрометрија – ГХ-МС) кој се користи во вашата лабораторија. Вашиот асистент ќе ви каже, исто така, која колона да ја користите и под кои услови таа функционира најдобро како и општата процедура која ќе ја употребувате.

СУГЕСТИИ ЗА ДЕПОНИРАЊЕ НА ОТПАДОТ: Сите водени раствори треба да бидат депонирани во контејнер дизајниран за воден отпад. Сите цврсти супстанции фрлете ги во канта за отпад, бидејќи доколку ги истурите во мијалникот, тој може да се

затне. Смесите од органски и водени раствори треба да се депонираат во контејнер дизајниран за воден отпад. Земете предвид дека вашиот инструктор може да предложи и друг метод за депонирање на отпад од овој експеримент.

ПРЕТХОДНИ ПОДГОТОВКИ: Доколку се користат големи парчиња растителен материјал (што не е препорачливо), можеби ќе треба да му сугерирате на студентот на употреби Клајзенова глава помеѓу колбата со тркалезно дно и дестилационата глава за да има дополнителен волумен во случај смесата да почне да пени. Проблемите со пенењето може да бидат генерално решени со вклучување на аспиратор за постигнување на вакуум во смесата од зачин и вода пред да започне дестилацијата со водена пареа. За HPLC анализа во мора однапред да ги одредите најдобрите услови пред почетокот на експериментот. Исто така, ќе треба да пригответе инструкции за ракување со инструментот. Мора однапред да ги тестирате на сличен начин како со GC-MS инструмент (GC-MS = гасна хроматографија – масена спектрометрија – ГХ-МС) и да ги подготвите соодветните упатства.

Изолација на есенцијални масла со дестилација со пареа

ПОСТАПКА

Апаратура. Употребете колба со тркалезно дно од 100 mL за дестилирање и колба со тркалезно дно од 50 mL за собирање на дестилатот и склопете ја апаратурата за дестилација на начин како што е прикажано на сликата 3. Користете омотач за загревање. Колбата за собирање може да се стави во лед за да се осигура кондензација на дестилатот.

Приготвување на зачинот. Измерете приближно 3,0 g од вашиот зачин на хартија за мерење и запишете ја точната маса. Доколку вашиот зачин е веќе иситнет, можете да го анализирате без дополнително ситнење. Во спротивно, иситнете го семето во аван со толчник и со ножици исечете ги големите парчиња на помали. Измешајте го зачинот со 35-40 mL вода во колба со тркалезно дно од 100 mL, додадете камче за вриење и повторно поврзете ја колбата со апаратурата. Овозможете зачинот да се навлажни со водата 15 минути пред да зоврие. Осигурајте се дека парчињата зачин се влажни. Доколку е неопходно, проклумкајте ја колбата внимателно.

Дестилација со пареа. Одвртете ја славината за да може водата да протекува низ кондензаторот и започнете да загревате сè додека не постигнете задоволителна брзина на дестилација. Доколку ја достигнете температурата на вриење многу брзо, постои опасност од испрскување на смесата. Ќе треба да определите колкаво количество на топлина е неопходно за задоволителна брзина на дестилација без да настане проблем со прскање на смесата. Задоволителна брзина на дестилација е 1 капка од течност на 2-5 секунди. Продолжете со дестилацијата сè додека не се соберат најмалку 15 mL дестилат. Вообичаено, при дестилацијата со водена пареа дестилатот ќе биде заматен поради разделувањето на есенцијалното масло додека пареите се ладат. Сепак, можно е ова воопшто да не го забележите, а сепак да добиете задоволителни резултати.

Екстракција на есенцијално масло. Пренесете го дестилатот во одделителна инка и додадете 5,0 mL метилен хлорид (дихлорометан) за да го екстрахирате дестилатот. Клумкајте ја инката енергично и повремено вентилирајте ја. Дозволете слоевите да се разделат. Смесата мора да се центрифугира доколку двата слоја не се одделат комплетно. Внимателното мешање со шпатула некогаш помага во разбивањето на емулзијата. Додавањето на околу 1 mL заситен раствор на натриум хлорид може, исто така, да помогне за оваа цел. При следењето на овие процедури секогаш внимавајте на тоа дека заситениот раствор на сол е потежок и водениот слој може да го замени местото со метилен хлорид кој најчесто е на дното. Префрлете го долниот слој на метилен хлорид во чист и сув ерленмаер. Подгответе ја оваа процедура за екстракција со свежа порција од 5,0 mL метилен хлорид и турете ја во ист ерленмаер во кој го ставивте првиот екстракт. Доколку во екстрактот има видливи капки вода, префрлете го во чист и сув ерленмаер оставајќи ги капките вода во претходниот сад.

Сушење. Исушете го растворот од метилен хлорид со додавање на грануларен анхидриден натриум сулфат во ерленмаерот. Оставете го растворот да отстои 10-15 минути и повремено проклумкувајте го.

Испарување. Додека органскиот слој се суши, земете чиста и сува епрувета со средна големина и точно измерете ја. Претурете ја порцијата (околу една третина) од сув органски слој во оваа епрувета оставајќи го реагенсот за сушење во претходниот сад. Додадете камче за вриење и работејќи во дигестор, испарете го метилен хлоридот од растворот со слаба струја на воздух или азот и загрејте ја на околу 40 °C во водена бања. Кога волуменот на првата порција ќе биде намален, додадете втора порција на метилен хлорид и испарувајте ја. Кога ќе ја додадете и последната порција, земете мало количество чист метилен хлорид за промивање на реагенсот за сушење за да може целиот раствор да се префрли квантитативно во претходно измерена епрувета. Внимавајте да не го префрлите и талогот од натриум сулфат.

ВНИМАНИЕ! Струјата од воздух или од азот мора да биде бавна, бидејќи во спротивен случај целиот раствор може да испрска од епруветата. Покрај тоа, не прегревајте го примерокот, зашто притоа тој може да „излета“ од епруветата. Не продолжувајте го испарувањето над температурата на која целиот метилен хлорид испарил. Вашиот продукт е испарливо масло (тоа е течност). Доколку продолжите да загревате и испарувате, ќе го загубите маслото. Подобрo е да оставите малку неиспарен метилен хлорид отколку да го загубите примерокот.

Определување на принос. Кога растворувачот е отстранет, измерете ја епруветата. Пресметајте го масениот удел на маслото од почетното количество на зачинот што сте го употребиле.

СПЕКТРОСКОПИЈА

Инфрацрвена. Снимете инфрацрвен спектар на масло како прочистен течен примерок. Пастер-пипета со стеснет дел можеби ќе биде неопходна за пренос на вишокот на масло од плочките сол. Доколку и ова не помогне, можете да додадете 1-2 капки јаглерод тетрахлорид (тетрахлорометан) за да помогне во преносот. Овој

растворувач нема да интерферира со инфрацрвен спектар. Вклучете го инфрацрвениот спектар во вашиот лабораториски извештај заедно со интерпретацијата на главните пикови.

ИЗВЕШТАЈ

Од инфрацрвениот спектар (или кој било друг податок што го користите), треба да ја определите структурата (A-E) на соединението во есенцијалното масло што го имате изолирано од вашиот зачин. Означете ги главните пикови во инфрацрвениот спектар и образложете зошто сте се одлучиле за таа структура. Исто така, бидете сигурни дека сте ги вклучиле пресметките за процентуалниот принос.

ВИСОКОЕФИКАСНА ТЕЧНА ХРОМАТОГРАФИЈА (ДОПОЛНИТЕЛНА ВЕЖБА)

Следејќи го мислењето на вашиот инструктор, формирајте мала група на студенти кои ќе го изведат експериментот. За секоја мала група ќе биде даден ист зачин за анализа и резултатите ќе ги разгледуваат сите студенти во групата. Растворете го вашиот примерок од есенцијално масло во етанол. Разумна концентрација може да се добие ако 25 mg од вашиот примерок се растворот во 10 mL етанол. За да се отстранат сите траги од растворените гасови и цврстите нечистотии земете Бихнерова инка со филтер и поврзете ја со вакуум. Ставете 4 μm филтер во Бихнеровата инка. (Забелешка: бидете сигурни дека користите парче од филтерна хартија во која полнителот меѓу двете парчиња филтерна хартија не е обоен. Полнителите се најчесто сини). Исфилтрирајте го растворот од есенцијалното масло со вакуум филтрација низ 4 μm филтер и сместете го исфилтрираниот примерок во чиста 4 драмска вијалица со капаче. Пред да започнете да работите со HPLC инструментот (HPLC = високоефикасна течна хроматографија – BETX), треба да добиете специјални инструкции за тоа како се работи со инструментот во вашата лабораторија. Сепак, можеби вашиот асистент ќе изврши анализа на инструментот наместо вас. Пред да биде анализиран вашиот примерок со HPLC инструмент, примерокот мора да се исфилтрира уште еднаш низ филтер од 0,2 μm . Препорачлива големина на примерокот за анализа е 10 μl . Смесата од растворувачи кои се користат за оваа анализа е составена од 80 % метанол и 20 % вода. Инструментот ќе работи во изокритичен мод. Кога ќе го завршите вашиот експеримент, подредете ги вашите резултати во табела со ретенциони времиња за секоја супстанција што е идентификувана во анализата. Определете ги релативните проценти на секоја компонента и забележете ги резултатите во табела со име за секоја супстанција која е идентификувана.

Идентификација на конституентите од есенцијални масла со гасна хроматографија – масена спектрометрија

ПОСТАПКА

Приготвување на примерок. Изолирајте примерок од есенцијално масло со дестилација со водена пареа.

Анализа со GC-MS. Вашиот асистент ќе ви даде специјални инструкции за тоа како да пригответе примерок за GC-MS анализа (GC-MS = гасна хроматографија – масена спектрометрија). Инструкциите дадени подолу се однесуваат на речиси сите GC-MS инструменти. За GC-MS анализа препорачлив е многу разреден раствор (околу 500 ppm). За да го пригответе овој раствор, потопете го крајот на капиларната цевка (са. 1,8-мм внатрешен дијаметар, отворена од двата краја) во примерок од есенцијално масло. Префрлете ја содржината од капиларната цевка во чиста, калибрирана центрифугална епрувета од 15 mL која е натопена со метилен хлорид по должината на капиларната цевка. Внимавајте да не нанесете растворувач на вашите прсти и затоа капиларната цевка треба да ја држите со пар клешти. Додадете дополнително количество на метилен хлорид во центрифугалната епрувета за да се добие вкупен волумен од 6 mL. Додадете 1 до 2 микрошпатули од грануларен анхидриден натриум сулфат во центрифугалната епрувета, покријте го отворот на епруветата со фолија и затворете ја со капаче. Пред инјектирање на растворот во GC-MS колоната, мора да го исфилтрирате. Префрлете порција од раствор во чист хиподермичен шприц (без игла). Додадете филтер од 0,45 µm на врвот од шприцот и исфилтрирајте го растворот низ филтерот во чиста вијалица. Затворете ја вијалицата со алуминиумска хартија сè додека примерокот не се употреби за анализа. Инјектирајте го растворот во колоната на GC-MS инструмент. Секоја компонента од растворот што се појавува на графиконот искористете ја за да креирате база на податоци во сметачот за идентификација на секоја компонента. Користете индикатори за „квалитет“ или „сигурност“ за да определите дали при идентификацијата се можни или не се можни дадените соединенија. Во вашиот лабораториски извештај идентификувајте ја секоја компонента од есенцијалното масло со име и со структурна формула.

12. Методи за контрола на квалитет на ладно цедени масла

- **Животински и растителни масти и масла – Определување на киселински број и киселост (ISO 660:2009)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување на киселински број и киселост на животински и растителни масти и масла.

Киселински број претставува милиграми на натриум или калиум хидроксид потребни за неутрализација на слободни масни киселини на 1g масло.

Принципот се базира на растворање на примерок во соодветен однос на растворувачи и слободните масни киселини се титрираат со етанолен или метанолен раствор на калиум хидроксид.

Реагенси со аналитичка чистота потребни за овој метод се:

- а) 96 % етанол;
- б) диетил етер (без пероксиди);
- в) натриум или калиум хидроксид $c(\text{NaOH})$ или $c(\text{KOH})=0,1\text{mol/L}$ и $0,5\text{ mol/L}$. Концентрациите на растворите треба да се проверат со стандарден волуметриски раствор на HCl ;
- г) индикатори: фенолфталеин $\rho=1\text{g}/100\text{ mL}$, тимолфталеин $\rho=2\text{g}/100\text{ mL}$ и алкално сино $\rho=2\text{g}/100\text{ mL}$.

Апаратура

- а) Автоматски титратор;
- б) Градуирана мензура;
- в) Бирета од 10 mL и 20 mL;
- д) Аналитичка вага.

Процедура

Измерете соодветна маса на примерок од масло во конусна колба од 250 mL, додадете од 50 до 100 mL смеса од растворувачи. Додајте индикатор, титрирајте со константно мешање користејќи стандарден раствор на калиум или натриум хидроксид. Крајна точка на титрација се постигнува кога една единствена капка на индикатор предизвикува слаба, но јасно дефинирана боја која се задржува најмалку 15 секунди.

➤ **Животински и растителни масти и масла – Определување на пероксиден број – Потенциометриско определување на крајна точка на титрација (ISO 27107:2008 IDT; EN ISO27107:2010, IDT)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување на пероксиден број на животински и растителни масти и масла.

Пероксиден број претставува количество на пероксиди во масло изразени како активен кислород кој го оксидира калиум јодидот под услови наведени во овој стандард. Пероксидниот број најчесто се изразува како милиеквиваленти на активен кислород на килограм масло.

Принципот на овој метод се базира на растворање на примерок од масло во изооктан и галцијална оцетна киселина, а потоа се додава калиум јодид. Ослободениот јодид од пероксиди се определува волуметриски со стандарден раствор на натриум тиосульфат. Завршната точка на титрација се определува електрохемиски.

Реагенси со аналитичка чистота потребни за овој метод се:

- а) дејонизирана вода, зовриена и оладена на 20 °C;
- б) смеса од глацијална оцетна киселина и изооктан во однос 60 % : 40 %;
- в) натриум или калиум хидроксид $c(\text{NaOH})$ или $c(\text{KOH})=0,1\text{mol/L}$ и $0,5\text{ mol/L}$. Концентрациите на растворите треба да се проверат со стандарден волуметриски раствор на HCl ;
- г) заситен раствор на калиум јодид со масена концентрација $\rho(\text{KI})=175\text{g}/100\text{ mL}$;
- д) 0,1 N раствор на натриум тиосульфат $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}$;
- ѓ) 0,1 N раствор на натриум тиосульфат $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{mol/L}$;
- е) калиум јодат (V) волуметриски стандард, секундарен референтен материјал;
- ж) хлороводородна киселина со концентрација $c(\text{HCl})=4\text{ mol/L}$.

Апаратура

- а) Автоматски титратор со комбинирана платинска електрода;
- б) Пипети од 0,5 mL 1 mL 10 mL и 100 mL;
- в) Мензури од 50 mL и 100 mL;
- д) Аналитичка вага;
- е) Магнетна мешалка;
- ф) Ерленмаер од 250 mL;

g) Волуметриски колби од 250 mL 500 mL и 1000 mL.

Процедура

Измерете околу 0,001 g; 0,27 g; и 0,33 g калиум јодат (V), во волуметриска колба од 250 mL и 500 mL и наполнете ја со вода до марката. Пипетирајте 5 mL или 10 mL од калиум јодат (V) во чаша од 250 mL. Додадете 60 mL свежо зовриена вода, 5 mL од HCl и 0.5 mL од заситен раствор на калиум јодид. Титрирајте го овој раствор со 0.01 N стандарден раствор на натриум тиосульфат.

Факторот F пресметајте го преку формулата:

$$F = m_{\text{KIO}_3} \cdot V_1 \cdot 6 \cdot 1000 \cdot w_{\text{KIO}_3} / M_{\text{KIO}_3} \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot c_{\text{thio}} \cdot 100$$
 каде што:

m_{KIO_3} е маса на калиум јодат, во грами,

6 е еквивалент маса на литар (1 mol на $\text{KIO}_3 \leftrightarrow 3 \text{ mol I}_2$),

V_1 е волумен на раствор на калиум јодад,

V_2 е вкупен волумен на раствор на калиум јодат,

V_3 е волумен на раствор на 0,01 N на тиосульфат,

w_{KIO_3} е чистота на калиум јодат изразено како g/100 g,

M_{KIO_3} е моларна маса на калиум јодат (214 g/mol),

c_{thio} е концентрација на натриум тиосульфат.

Определување на пероксиден број

Во чист и сув ерленмаер измерете 5,0 g±0,1 g примерок од масло, растворете го примерокот во 50 mL раствор од смеса на глацијална оцетна киселина и изооктан, додадете магнетна мешалка и 0,5 mL од заситен раствор на калиум јодид и поставете го примерокот на автоматски титратор. Веднаш додадете 30 mL до 100 mL вода. Со биерта од автоматски титратор титрирајте со 0,01 N раствор на натриум тиосульфат.

Пресметувањето на пероксиден број се врши според формулата:

$$(V - V_0) \cdot c_{\text{thio}} \cdot F \cdot 1000 / m$$
 каде:

V е волумен на натриум тиосульфат потошен за титрација на примерок,

V_0 е волумен на натриум тиосульфат потошен за титрација на слепа проба,

F е факторот определен според пресметката погоре,

c_{thio} е концентрација на натриум тиосульфат,

m е масата на примерокот во грами.

➤ **Животински и растителни масти и масла – Определување на јоден број (ISO 3961:2013)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување на јодниот број на животински и растителни масти и масла. Овој метод е прилагоден за определување на рафинирани и ладно цедени масти и масла.

Јоден број претставува маса на халоген, изразен како јод, апсорбирана на тест примерок и поделена со масата на примерокот.

Принципот се базира на растворање на тест примерок во раствор и додавање на Вијсов реагенс. По одредено време, со додавање на калиум јодид и вода, се титрира ослободениот јод со раствор на натриум тиосулфат.

Реагенси со аналитичка чистота потребни за овој метод се:

а) вода;

б) калиум јодид раствор со $\rho(\text{KI})=100 \text{ g/L}$;

в) раствор на старч; 5 г на старч се раствораат во 30 mL вода, а потоа се додаваат 1000 г зовриена вода (зовриена и оставена 3 мин. да отстои). Пригответе свеж старч секој ден;

г) натриум тиосулфат, стандарден волуметриски раствор, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,1 \text{ mol/L}$ стандардизиран не подолго од 7 дена;

д) Растворувачот претставува смеса од 50 mL циклохексан и 50mL глацијална оцетна киселина;

е) Вијсов реагенс.

Апаратура

а) Стаклена лажичка со топчеста форма;

б) Конусни колби од 500 mL;

в) Бирета од 25 mL и 50 mL;

г) Волуметриска колба од 1000 mL;

д) Пипета од 25 mL;

ѓ) Аналитичка вага со прецизност од 0,001 г.

Процедура

Измерете 0,001 г примерок со отстапување од 0,0005 г во конусна колба од 500 mL, додадете соодветно количество на растворувач, потоа додадете 25 mL Вијсов реагенс со пипета, затворете ја колбата и ставете ја на темно околу 1 час. Потоа, додадете 20 mL калиум јодид и 150 mL вода. Титрирајте со стандарден раствор од натриум тиосулфат сè додека жолтата боја од јодот не исчезне. Потоа, додадете неколку капки од раствор на старч и титрирајте сè додека сината боја не исчезне со постојано и енергично мешање. Забележете го волуменот V_2 откако ќе

ја постигнете крајната точка на титрација. Постапката за слепата проба е иста без додавање на примерок од маст или масло. Означете го волуменот V_1 од раствор на натриум тиосулфат потребен за титрирање на слепата проба.

Пресметување на резултатот

Пресметување на резултатот се врши со формулата:

$$m = 12,69 \cdot c \cdot (V_1 - V_2) / m \text{ каде што}$$

V_1 е волумен во mL од волуметриски раствор на натриум тиосулфат искористен за слепа проба,

V_2 е волумен во mL од волуметриски раствор на натриум тиосулфат искористен за примерок од маст или масло,

c е концентрација во mol/L од волуметриски раствор на натриум тиосулфат,

m е маса на примерок од маст или масло.

➤ **Животински и растителни масти и масла – Определување на сапунификациски број (ISO 3657:2013)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување на сапунификациски број на животински и растителни масти и масла. Овој метод е прилагоден за определување на рафинирани и ладно цедени масти и масла.

Сапунификациски број претставува број на милиграми на калиум хидроксид потребни за сапунификација на 1 г маст или масло.

Принципот се базира на сапунифицирање на примерок под рефлукс со вишок на етанол калиум хидроксид, а потоа титрација на вишок од калиум хидроксид со стандарден волуметриски раствор на хлороводородна киселина.

Реагенси со аналитичка чистота потребни за овој метод се:

- а) 95 % етанол;
- б) калиум хидроксид со $c(\text{KOH})=0,5 \text{ mol/L}$ раствор во етанол;
- в) хлороводородна киселина $c(\text{HCl})=0,5 \text{ mol/L}$;
- г) индикатор фенолфталеин $\rho =0,1 \text{ g/100 mL}$ во етанол;
- д) алкално сино бБ раствор $\rho =2,5 \text{ g/100 mL}$ во етанол.

Апаратура

- а) Конусна колба од 250 mL;
- б) Рефлуксен кондензатор;
- в) Водена бања;
- г) Бирета од 50 mL;
- д) Пипета од 15 mL;

f) Аналитичка вага со прецизност од 0,001 г.

Процедура

Измерете околу 2 mg примерок со отстапување од 5 mg во конусна колба, додадете 25 ml етанолен раствор на калиум хидроксид и приклучете ја пробата на рефлукс во период од 60 мин. до 2 часа. Потоа додадете во жешкиот раствор 0,5-1mL раствор на фенолфталеин и титрирајте со стандарден раствор на хлороводородна киселина додека виолетовата боја од индикаторот не исчезне. Доколку бојата на растворот е преинтензивна, обојте го растворот со индикатор алкално сино бБ. Постапката за слепата проба е иста без додавање на примерок од маст или масло.

Пресметување на резултатот

Пресметувањето на резултатот се врши со формулата:

$$I_s = (V_0 - V_1) \cdot c \cdot 56,1/m \text{ каде што}$$

V_0 е волумен во mL од стандарден волуметриски раствор на хлороводородна киселина искористен за слепа проба,

V_1 е волумен во mL од стандарден волуметриски раствор на хлороводородна киселина искористен за примерок од маст или масло,

c е концентрација во mol/L од стандарден волуметриски раствор на хлороводородна киселина,

m е маса на примерок од маст или масло.

➤ **Животински и растителни масти и масла – Определување конвенционална маса на волумен (ISO 6883:2007)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување конвенционална маса на волумен на животински и растителни масти и масла. Процедурата одговара само за липиди во течна состојба.

Определување на конвенционална маса на волумен означува количник од маса на маснотија во воздух и нејзиниот волумен на дадена температура.

Принципот се базира на определување на маса на масло во пикнометар до одреден волумен на специфична температура.

Апаратура

а) Гај-Лисаков пикнометар;

б) Водена бања со контролор на температура.

Процедура

Пикнометарот треба да се калибрира најмалку еднаш годишно. Пред секое мерење калибрирајте го пикнометарот на дадена температура во водена бања 2 часа. Чист и сув пикнометар измерете го на вага со прецизност од 0,1 mg заедно со затвораот за да се определи маса m_1 . Наполнете го пикнометарот со

дејонизирана вода и внимателно избришете го од капки вода и измерете го на вага за да се добие маса на пикнометар наполнет со вода m_2 . Потоа исушете го пикнометарот, наполнете го со примерок од течно масло и повторно ставете го наполнет со примерок да се темперира во водена бања 2 часа на точно определена температура. Потоа, извадете го пикнометарот од водена бања, оставете го да се темперира дури да ја постигне собната температура и измерете ја масата m_3 .

Пресметување на резултатот

Пресметување на резултатот се врши со формулата:

$V_c = m_2 - m_1 / \rho_w$ каде што

V_c е волумен на пикнометар во милилитри калибриран на температура Θ_c ,

m_2 е маса на пикнометар наполнет со вода,

m_1 е маса на празен пикнометар,

ρ_w е конвенционална маса на волумен на дадена температура Θ_c ,

$\rho_{\Theta} = m_3 - m_1 / V_d + (\Theta_d - \Theta)$ каде

m_1 е маса во грами на празен пикнометар,

m_3 е маса во грами на пикнометар наполнет со примерок од масло,

V_d е волумен во милилитри на пикнометар на температура Θ_d ,

Θ_d е температура на која е определено мерењето,

Θ е температура на која методот е изведен.

➤ **Животински и растителни масти и масла – Определување на индекс на рефракција (ISO 6320:2000)**

Овој интернационален стандард го објаснува методот за определување на индекс на рефракција на животински и растителни масти и масла.

Индекс на рефракција претставува однос на брзина на светлината на соодветна бранова должина во вакуум и брзината во медиум.

Принципот се базира на мерење на индекс на рефракција со соодветен рефрактометар на точно определена температура.

Реагенси со аналитичка чистота потребни за овој метод се:

а) етил лауреат или дејонизирана вода;

б) хексан.

Апаратура

а) Рефрактометар со прецизност од ± 0.0001 $n_D = 1300-1700$;

б) Извор на светлина: натриумова ламба;

в) Стаклена плочка;

г) Водена бања.

Процедура

Калибрирајте го рефрактометарот пред секое мерење со дејонизирана вода или според упатството на производителот и потоа измерете го индексот на рефракција на 20 °C. Отчитајте ја вредноста на дигиталниот рефрактометар.

➤ **Определување на литарска маса (Карловиќ и Андриќ, 1996)**

Литарската маса е маса на семиња со волумен од 1 L, изразена во кг, што обично се одредува со Шоперова вага. Се користи како индикатор за квалитетот на семето и служи за проценка на зафатнината на семето во магацините (најголемиот дел од семето). За одредување на зафатнината се користи Шоперова вага. Литарската маса (LM) на семето се пресметува на следниов начин:

$$LM = m/V \text{ (kg/L)}$$

при што

m - измерена маса на примерокот (кг),

V - волумен на мерниот цилиндар (L).

➤ **Маса на 1000 семиња (Карловиќ и Андриќ, 1996)**

Масата од 1000 семиња е важна за одредување на количеството на семе потребно за сеидба, односно подготовка на одредена густина на сеидба и претставува маса од 1000 неисчистени зрна претворена во апсолутна сува маса семиња.

Постапка

Се зема примерок од целосно исчистени семиња и се мери масата (m) на 100 семиња. Примерокот потоа се суши на температура од 103 °C, се лади во ексикатор и се мери неговата маса. Масата од 1000 зрна, означена како ms, се пресметува со помош на формулата:

$$ms = \frac{m0 \cdot 1000}{n}$$

при што

m_0 - маса на примерокот (g) по сушењето,

n - број на семиња.

➤ **Содржина на лушпа (Карловиќ и Андриќ, 1996)**

Со утврдувањето на содржината на лушпата се дефинира основната карактеристика на семето во смисла на односот на масата на јадрото и лушпата. Содржината на лушпа се одредува индиректно преку содржината на излупеното јадро, по рачно лупење на одредена маса семе. Околу 10 g од исчистениот примерок од семе се мерат за испитување, а потоа внимателно се лупи со рака. Одвојувањето на лушпата од јадрото се врши со помош на пинцета. Излупените јадра се мерат на вага со точност од 0,01 g. Содржината на лушпа во семето се пресметува со формулата:

$$X = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \cdot 100$$

при што

X - содржина на лушпа (%) во семето,

P_0 - маса (g) семе,

P_1 - маса (g) на јадрото.

➤ **Содржина на влага (SRPS ISO 665: 1991)**

Содржината на влага се одредува гравиметриски, со сушење на одредена количина на сомелен примерок до константна маса во сушална на температура од 103 °C при атмосферски притисок. Содржината на влага, изразена како масен процент, е:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

при што

m_0 - маса (g) на садот,

m_1 - масата (g) на садот со дел од испитуваниот примерок пред сушењето,

m_2 - маса (g) на садот со дел од испитуваниот примерок по сушењето.

➤ **Содржина на масло (SRPS ISO 659: 2004)**

Принципот на овој метод се заснова на екстракција на примерокот за испитување во лабораториски екстрактор со цевки, со употреба на хексан. Потоа следува отстранување на растворувачот и мерење на добиениот екстракт. Содржината на масло, изразена како масен процент, е еднаква на:

$$U = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

при што

m_0 е масата (g) на примерокот за испитување,

m_1 - вкупна маса (g) на екстракт измерена по сушењето.

➤ **Содржина на азот со методот на Кјелдал (SRPS ISO 1871:1991)**

Методот се состои во разложување на сулфурна киселина во присуство на катализатор (бакар (II) сулфат). Кон разложениот примерок се додава база (натриум хидроксид) во вишок, а ослободениот амонијак се дестилира и се одредува со титрација. Содржината на азот се изразува како масен процент:

$$N(\%) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot T \cdot 1,4}{m}$$

при што

V_0 - волумен (ml) на сулфурна киселина потрошена за слепа проба,

V_1 - волумен (ml) на сулфурна киселина потрошена за примерокот,

T - моларност на растворот од сулфурна киселина што се користи за титрација,

m - маса (g) од примерокот.

Добиената содржина на азот се пресметува со фактор 6,25 во содржина на сурови протеини.

➤ **Содржина на сурова целулоза**

Содржината на целулоза се одредува со помош на полуавтоматски апарат Fibertec (Tecator AB, Sweden), кој овозможува истовремено да се испитаат 2-6 примероци. Филтрацијата се прави на синтеруванa филтер плоча. Реагенсите и нивната концентрација се исти како кај стандардниот метод SRPS ISO 5498:1996. Се мери 1,5 - 3 g од испитуваниот примерок во садот со филтер плочата, се додава една капка антипенлив реагенс и садот со примерокот се става во една од вертикалните колони и херметички се спојува со апаратот. Потоа се додава киселина и примерокот се загрева 30 минути. Вертикалните колони се ладат со вода со што се спречува можно испарување. Со помош на вакуумската пумпа во склоп на полуавтоматскиот апарат, растворот се извлекува низ филтер плочата. Со повремено дување во компримираниот воздух се спречува затнување на филтер плочата. Остатокот што се наоѓа на филтер плочата се мие пет пати со топла вода, а потоа се додава 200 ml раствор NaOH. Се загрева во растворот со база и тоа трае 30 минути, а потоа базата се отстранува со помош на вакуумска пумпа. Остатокот од филтер плочата повторно се плакне пет пати со вода, а потоа садот со неа се става во делот за ладна екстракција и остатокот од водата се отстранува со додавање на ацетон. Садот со филтер плочата се става во сушална два часа на температура од 130 °C, а потоа се мери. По мерењето, остатокот од филтер плочата се пече во печка за печење, на температура од 550 °C, додека не стане хомогена смеса. По печењето садот со филтер плочата се лади во ексикатор и повторно се мери. Содржината на сурова целулоза изразена како процент по маса се пресметува со формулата:

$$C = [m_1 - (m_2 + m_3)] \cdot \frac{100}{m_0} \cdot \frac{100}{M_s} \cdot \frac{M_s}{100}$$

при што

m_0 - маса (g) на дел од испитуваниот примерок,

m_1 - вкупна маса (g) на сувиот остаток и садот по сушењето,

m_2 - вкупна маса (g) на сувиот остаток и садот по печењето,

m_3 - разлика во масата (g) за време на процесот на печење во слепата проба, сметајќи ја и количината на употребените помошни средства за филтрирање,

M_s - содржина на сува материја, изразена како масен процент на производот каков што е примен,

M_s - содржина на сува материја, изразена како масен процент на производот на примерокот за испитување.

➤ **Содржина на минерални материи (АОС Ва 5а-49: 1997)**

За одредување на содржината на вкупни минерални материи се мерат 2 g од примерокот сомелен, кој потоа се минерализира во печка за печење на температура од 550 °C.

➤ **Содржина на јаглехидрати**

Содржината на јаглехидрати се одредува со помош на математичка пресметка врз основа на следнава формула: содржина на јаглехидрати (%) = 100 - (% влага + % протеин + % масло + % пепел + % целулоза) (Гросо и сор., 2000).

➤ **Определување на сензорски квалитет и боја на маслото**

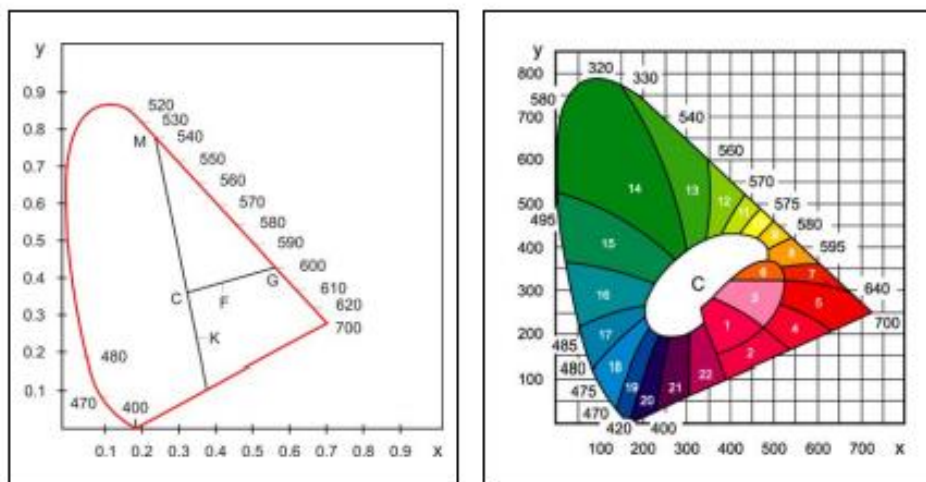
Сензорското испитување на примерокот од масло го врши тричлена комисија на искусни дегустатори. Како параметри за квалитет се оценуваат бојата, мирисот и вкусот, при што дадени се описни сензорни карактеристики. Примероците од маслото се подготвуваат така што во соодветна количина (10-15 ml), се загреваат на 35-38 °C. На оваа температура, мирисот и вкусот на маслото се најизразени. (Димиќ и Туркулов, 2000).

➤ **Инструментално определување на бојата**

Пред да се определи бојата, примероците од масло се темперираат (бојат) на собна температура во рок од 2 часа. Бојата се мери на секој примерок во три повторувања. Координатите на бојата CIE L* a* b* и CIE Y-xу (CIE, 1976) се одредуваат со употреба на Minolta Chroma Meter CR-400 (Minolta Co., Ltd., Осака, Јапонија) во осветлување D – 65, при стандарден агол од 2 степени и отвор од 8 мм на мерната глава. Пред мерење, инструментот се загрева според упатствата на производителот и се калибрира по стандардна постапка. CIE L* - вредноста означува светлина (црно - бела оска), CIE a* - вредноста го означува уделот на црвена боја (црвено-зелен спектар) и CIE b* - вредноста го означува уделот на жолта боја (жолто-син спектар). Во трестимулниот систем CIE Y-xу, особините на бојата се прикажуваат, исто така, со три величини: Y - сјај (%), λ - доминантна бранова должина (nm) и чистота на бојата (%).

Вредностите L* a* b* се читаат директно од апаратот, а доминантната бранова должина (λ) се пресметува на следниов начин (Прибиш, 1980): врз основа на вредноста на коефициентот на хроматичност (трихроматски коефициенти) x и y се црта соодветната точка на дијаграмот на хроматичност (на пр. точка F). Оваа точка се спојува со точката C со продолжување на правата до пресекот со спектралната крива. На местото на пресекот (G) се чита соодветната доминантна бранова должина за дадената боја. Во случај точката да е под точката C (точка K), така што правата што ги поврзува се сече со правата што ги поврзува спектралните криви,

правата се продолжува во спротивна насока и на тој пресек со спектралната крива се определува доминантната бранова должина (точка М) (слика 12.1.).



Слика 12.1. Дијаграм на хроматичност според системот CIE со одредување на доминантна бранова должина и приказ на бојата опфатена со спектралната крива

➤ Содржина на β -каротен

Содржината на β -каротен се утврдува според методот даден од Рафаовски и сор. (2008) за растителни масла. β -каротен се екстрахира од маслото со n-хексан, а потоа се раствора во мобилната фаза и се филтрира преку мембрански филтер.

Одредување на HPLC: нормално – фазна хроматографија, силиконска HPLC колона (LichroCART 250-4 LiChrosorb Si60, Merc). Како подвижна (мобилна) фаза, се користат n – хексан и изопропанол во волуменски сооднос 90 : 10. Протокот е 1 ml/min, а внесениот волумен е 100 μ L. Времето на задржување на β -каротен е околу 2,5 мин. За детекција се користи спектрален UV/VIS детектор, а брановата должина на детекција изнесува $\lambda = 450$ nm. Сите мерења се вршат три пати, а содржината на β -каротен се изразува во mg/kg.

➤ Вкупна содржина на хлорофил

Вкупната содржина на хлорофил, изразена како феофитин а, се одредува според методот даден од Покорни и соработниците (1995). Принципот на методот е во мерењето на апсорпцијата на маслото или растворот на маслото во хлороформ, на одредени бранови должини во однос на чистиот растворувач, и резултатите се изразуваат како феофитин а. Се подготвува 10 % раствор на масло во хлороформ како и раствор на чисто масло. Многу е важно прочитаната вредност на апсорпција на одредени бранови должини да биде помеѓу 0,1 и 0,8. Читањето се врши во однос на хлороформот како слепа проба, а апсорпциите се пресметуваат на чистото масло со множење со 10 во случај на 10 % раствор. Количеството на

вкупниот хлорофил се изразува како феофитин а, со мерење на апсорпцијата само на 667 nm.

$$\text{Вкупен хлорофил} = \frac{A_{667}}{0,053 \times d}$$

A_{667} = вредност на апсорпција на неразреден примерок со бранова должина од 667 nm,

d = ширина на кивета (cm).

➤ **Утврдување на транспарентност**

Транспарентноста се одредува во 10 % раствори од примероците од маслото во јаглерод тетрахлорид со бранова должина од 455 nm (Димиќ и Туркулов, 2000).

➤ **Содржина на несапонифицирачка материја (SRPS ISO 3596-1:1993)**

Според оваа методологија, несапонифицирачките материји се определуваат гравиметриски. Прво, маслото се сапонифицира со мешање на примерокот со раствор од база, а потоа несапонифицирачката материја се извлекува од сапунскиот раствор со хексан. По испарување на растворувачот, остатокот се суши до постојана маса и се мери. Содржината на несапонифицирачката материја, изразена како масен процент од примерокот, се пресметува со формулата:

$$\text{Несапонифицирачка материја(\%)} = \frac{a \cdot 100}{m}$$

при што

a - маса (g) на остатокот по сушењето,

m - маса (g) на делот од испитуваниот примерок.

13. Библиографија

Alipoor, B., Haghghian, M. K., Sadat, B. E., Asghari, M. *Int J Food Sci Nutr.* 2012, 63(6), 674-8. Effect of sesame seed on lipid profile and redox status in hyperlipidemic patients.

Alu'datt, M. H., Rababah, T., Ereifej Alli, K. I., Distribution, antioxidant and characterisation of phenolic compounds in soybeans, flaxseed and olives. *Food. Chem.* 2013, 25, 139, 93–99.

Bendini, A., Barbieri, S., Valli, E., Buchecker, K., et al. Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 1375–1384.

Cheikh-Rouhou, S., Besbes, S., Lognay, G., Blecker, C., Sterol composition of black cumin (*Nigella sativa* L.) and Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seed oils. *J Food Compos. Anal.* 2008, 21, 162–168.

Ciftci, O. N., Przybylski, R., Rudzińska, M., Lipid components of flax, perilla, and chia seeds. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012, 114, 794–800.

Cornforth, J. W. Terpene Biosynthesis. *Chem. Br.* **1968**, 4, 102.

Durmaz, G., Karabulut, I., Topçu, A., Asilturk, M., Kutlu, T., Roasting-Related Changes in Oxidative Stability and Antioxidant Capacity of Apricot Kernel Oil. *J Am. Oil Chem. Soc.* 2010, 87, 401–409.

Geissman, T. A.; Crout, D. H. G. *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*; Freeman, Cooper and Co.: San Francisco, 1969.

Grandhi, V. M., Mulki, M. J., Mukerji, B., Iyer, V. J., Cherian, K. M., Safety evaluation of wild apricot oil. *Food Chem. Toxicol.* 1997, 35, 583–587.

Gunther, H. *NMR Spectroscopy*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

Hendrickson, J. B. *The Molecules of Nature*; New York: W. A. Benjamin, 1965.

Herchi, W., Sakouhi, F., Habib Kallel, S. B., Pepe, C., Changes in Fatty Acids, Tocochromanols, Carotenoids and Chlorophylls Content during Flaxseed Development. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2011, 88, 1011–1017.

Hosseini, M., Adimi Naghan, P., Moghadas Jafari, A., Yousefifard, M., Taslimi, S., Khodadad, K., Mohammadi, F., Sadr, M., Rezaei, M., Mortaz, E., Reza Masjedi M., Nutrition and lung cancer: a case control study in Iran, *BMC Cancer.* 2014,14:860.

Jackman, L. M., and Sternhell, S. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd ed. New York: Pergamon Press, 1969.

Kemal-Edin, A., Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *J. Lipid Sci. Technol.* 2006, 58, 1051–1061.

Konsoula, Z., Liakopoulou-Kyriakides, M., Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils. *LWT—Food Sci. Technol.* 2010, 43, 1379–1386.

Koski, A., Pekkarinen, S., Hopia, A., Weh al a, K., Heinonen, M., Processing of rapeseed oil: Effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability. *Eur. Food Res. Technol.* 2003, 217, 110–114.

Kostadinovi  Veli kovska S., Mitrev S. Characterization of fatty acid profile, polyphenolic content and antioxidant activity of cold pressed and refined edible oils from Macedonia, *J. Food Chem. Nutr.* 2013, 1: 16-21.

Kostadinovi  Veli kovska, S, Mitrev, S., (2014) Antioxidant potential of cold-pressed and refined edible oils, LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. Saarbr cken, Germany.

Kostadinovi  Veli kovska, S., Br hl, L., Mitrev, S., Mirhosseini, H., Matth us, B., Quality evaluation of cold-pressed edible oils from Macedonia, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2015, 117.

Kruse, M, von Loeffelholz, C., Hoffmann, D., Pohlmann, A., Seltmann, A. C., Osterhoff, M., Hornemann, S., Pivovarova, O., Rohn, S., Jahreis, G., Pfeiffer, A. F. Dietary rapeseed/canola-oil supplementation reduces serum lipids and liver enzymes and alters postprandial inflammatory responses in adipose tissue compared to olive-oil supplementation in obese men. *Mol. Nutr Food Res.* 2015, 59(3), 507-19.

Lee, J., Lee, Y., Choe, E., Effect of sesamol, sesamin and sesamolin extracted from roasted sesame oil on the thermal oxidation of methyl linoleate. *LWT—Food Sci. Technol.* 2008, 41, 1871–1875.

Lee, S.W., Jeung, M. K., Park, M. H., Lee, S. Y., Lee, J. H., Effect of roasting conditions of sesame seeds on the oxidative stability of pressed oil during thermal oxidation. *Food Chem.* 2010, 118, 681–685.

Macomber, R. S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1997.

Macomber, R. S. *NMR Spectroscopy: Essential Theory and Practice*. New York: College Outline Series, Harcourt Brace Jovanovich, 1988.

Matth us, B., Br hl, L., Amonit, F., The DGF Rapeseed Oil Award - A Tool to Improve the Quality of Virgin Edible Rapeseed Oil. *Lipid Technol.* 2008, 20, 31–34.

Matth us, B., Oil Technology, Technological Innovations in Major World Oil Crops. in: SK Gupta (Ed.), Springer, New York 2012, 2, pp. 23–92.

Matth us, B., Spener, F., What we know and what we should know about virgin oils—A general introduction. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, 110, 597–601.

Morris M. C., Sack, F., Rosner B. Does Fish Oil Lower Blood Pressure? A Meta Analysis of Controlled Trials, *Circulation*, 1993, 88, 523-533.

Pinder, A. R. *The Terpenes*; John Wiley & Sons: New York, 1960.

Ramadan, M. F., Mörsel, J. T., Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger Guizotia abyssinica Cass.) crude seed oils upon stripping. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2004, 106, 35–43.

Rangkadilok, N., Pholphana, N., Mahidol, C., Wongyai, W., Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. *Food Chem.* 2010, 122, 724–730.

Ruzicka, L. History of the Isoprene Rule. *Proc. Chem. Soc. Lond.* **1959**, 341.

Shirvan, M. K, Mahboob, M. R, Masuminia, M., Mohammadi, S., Pumpkin seed oil (prostafit) or prazosin? Which one is better in the treatment of symptomatic benign prostatic hyperplasia *J Pak Med Assoc.* 2014, 64(6), 683-5.

Silverstein, R. M., and Webster, F. X. and Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

Sterret, F. S. The Nature of Essential Oils, Part I. Production. *J. Chem. Educ.* **1962**, 39, 203.

Sterret, F. S. The Nature of Essential Oils, Part II. Chemical Constituents. Analysis. *J. Chem. Educ.* **1962**, 39, 246.

Sullivan, T. A. O', Ambrosini, G. L., Mori, T. A., Beilin, L. J., Oddy, W. H., Omega-3 index correlates with reduced cardiovascular disease risk factors in adolescent boys. *Lipids*, 2011, 46, 59–67.

Sultan M. T., Butt M. S., Karim R, Ahmad N, Ahmad R. S., Ahmad W. *Nigella sativa* fixed and essential oil improves antioxidant status through modulation of antioxidant enzymes and immunity. *Pak J Pharm Sci.* 2015, 28, 589-95.

Tauseef Sultan, M., Butt, M.S., Anjum, F. M., Safety assessment of black cumin fixed and essential oil in normal Sprague dawley rats: Serological and hematological indices. *Food Chem. Toxicol.* 2009, 47, 2768–2775.

Teh, S. S., Birch, J., Physicochemical and quality characteristics of cold pressed hemp, flax and canola seed oils. *J. Food Compos. Anal.* 2013, 30, 26–31.

Tian, H., Zhan, P., Zhang, H., Development of fatty acid fingerprint of white apricot almond oil by gas chromatography-mass spectrometry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014, 25, 116, 126–133.

Tian, H., Zhang, H., Zhan, P., Tian, F., Composition and antioxidant and antimicrobial activities of white apricot almond (*Amygdalus communis* L.) oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 1138–1144.

Turan, S., Topcu, A., Karabulut, I., Vural, H., Hayaloglu, A. A., Fatty acid, tryacylglycerol, phytoosterol and tocopherol variations in kernel oil of Malataya Apricots from Turkey. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 10787–10794.

Veldsink, J. W., Muuse, B. G., Meijer, M. M., Petrus Cuperus, T. F., Heat pretreatment of oilseeds: Effect on oil quality. *Fett/Lipid* 1999, 101, 244–248.

Vujasinović, V., Djilas, S., Dimić, E., Basić, Z., Radocaj, O., The effect of roasting on the chemical composition and oxidative stability of pumpkin oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012, 114, 568–574.

Wu, W. H., The contents of lignans in commercial sesame oils of Taiwan and their changes during heating. *Food Chem.* 2007, 104, 341–344.

Zheng, C., Yang, M., Zhou, Q., Liu, C-L., Huang, F-H., Changes in the content of canolol and total phenolics, oxidative stability of rapeseed oil during accelerated storage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014, 116, 1675–1684.

БИОГРАФСКИ ПОДАТОЦИ



Сања Костадиновиќ Величковска е родена на 28.3. 1979 година во Куманово. По завршувањето на докторските студии на Техничкиот универзитет во Брауншвеиг, Германија, во 2012 година, како стипендист на германската фондација ДААД, работи како вонреден професор на Земјоделскиот факултет при Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип. Има објавено научни статии и учебници од областа на хемија на храна.

