

Made in Danube

Transnational Cooperation to transform knowledge into marketable products and services for
the Danubian sustainable society of tomorrow

Final Report

Title of service: Designing and Placing Water Resistant Hemp Oil for Wood Protection on the Market

Service provider: CANNACURA, s.r.o.

Work package Number	WP5
Work package Title	Implementation of pilot projects
Activity Number	A 5.1
Activity Title	Common sustainable innovation partnership projects
Deliverable Number	D 5.1.1
Deliverable Title	Pilot implementation of the Local Action Plan for Smart and Innovative Precision Farming Final Report

Technologický popis využití konopí setého na technické účely

ÚPRAVA KONOPNÉHO OLEJE PRO TECHNICKÉ VYUŽITÍ NA NAPOUŠTĚNÍ, KONZERVACI A PŘÍP. DALŠÍ VÝROBU PRODUKTŮ VYUŽITELNÝCH JAKO LAKY, BARVY, LAZURY, LEPIDLA ATD.

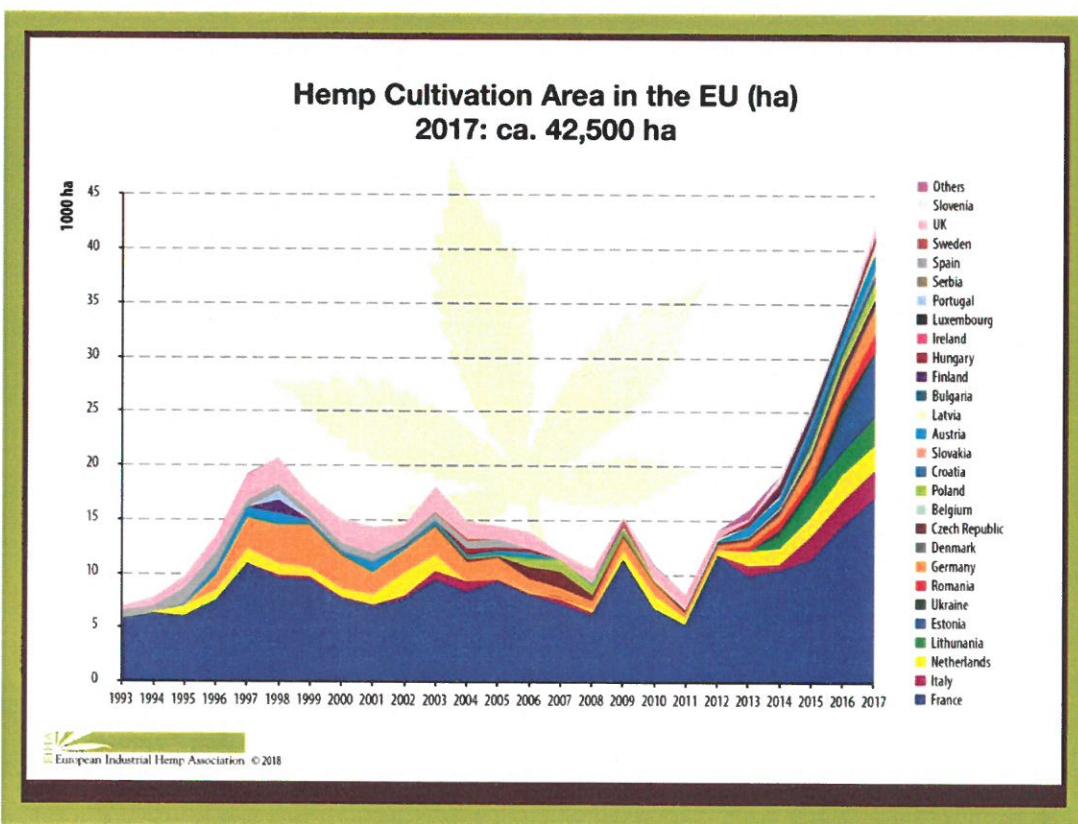
ING. ARCH. BARBORA KUDRNÁČOVÁ, MGR. KAREL ŠŤASTNÝ

Květen 2019

1. Úvod

Konopí seté bylo v minulosti významně zapojeno do hospodářství společnosti, což však bylo v první polovině 20. století potlačeno a zpracování i využití konopí upadlo do velké míry v zapomnění. Zvyšující se zájem ze strany veřejnosti i vývoj v oblasti zemědělství posledních let ukazuje, že konopí seté je stále velmi inspirativní rostlinou s velkým potenciálem a jedinečnou příležitostí pro venkov a jeho obnovu.

Konopí je víceúčelovou rostlinou, ze které je možné získávat pazdeří, vlákno, semeno a další suroviny s účinnými látkami. V rámci zpracování roste zájem o využití konopného semene pro výrobu potravin, v kosmetickém průmyslu a ve farmaci.



Obr. 1. Pěstební plochy konopí v EU (Vývoj v letech 1993 - 2017) [1]

Konopná semena jsou výživově hodnotná, jsou zdrojem minerálů a vitamínů, obsahují významný podíl nenasycených mastných kyselin (omega 3, omega 6, omega 9) a jsou bohaté na esenciální aminokyseliny.

Tab. 1. Obvyklé složení konopného semene (hodnoty se liší dle odrůd a způsobu pěstování) [2, 3]

Energetická hodnota ve 100g	2200kJ
Tuky	36%
Bílkoviny	25%
Sacharidy	28%
Vlhkost	6%
Popel	5%
Vláknina	28%

Přes stále se zvyšující zájem však dosud nevznikl všeobecně uznávaný standard potravinářské kvality konopného semene a na trhu je možné nalézt semínko různých kvalit. S ohledem na problematiku sklizně a následné zpracování konopí část semen zůstává nevyužita a otevírá se tak možnost zpracování této zemědělské suroviny pro technické účely.

Vzhledem k nutnosti ochrany životní prostředí se zvyšují požadavky na výrobu barev a nátěrů s nižším nebo dokonce nulovým obsahem těkavých organických sloučenin a stejně tak bude stále více kláden důraz na minimalizaci ekologické stopy při výrobě těchto materiálů.

2. Problematika pěstování konopí na semeno

Prioritou zemědělce by měla být produkce konopí nejvyšší kvality, ale přesto nastanou situace, kdy výsledný produkt již není vhodný pro výrobu potravin či krmiv.

Zásadním momentem pro dosažení kvalitního semene konopí je doba a způsob sklizně a následně okamžik posklizňového zpracování. Konopí má jako plodina velmi specifické vlastnosti a problémy spojené s jeho sklizní a posklizňovým zpracováním často vedou k znehodnocení semene jako potraviny již samém počátku zpracování. Pro zachování kvality semene pro potravinářské účely je třeba zajistit plynulé a rychlé přemístění sklizeného materiálu z pole do sušárny s tím, že je třeba zamezit přirozenému zvyšování teploty ve sklizeném materiálu, ke kterému dochází v případě jeho uložení ve vyšší vrstvě. V rámci dalšího zpracování semene - lisování konopného oleje - se prokázalo, že je třeba do maximální míry zamezit oxidaci a to zejména v průběhu lisování a následného skladování oleje (ochranná atmosféra, zamezit přístupu světla, chlad). K přirozené degradaci konopného semene dochází i jeho stárnutím, které je ovlivněno časem, teplotou, přístupem světla a záření či přístupem kyslíku. Přes veškeré úsilí však v určitých chvílích může i pouze z důvodu špatných klimatických podmínek daného roku dojít k degradaci či snížení obsahu hodnotných látek v semeně.

To vše klade velmi vysoké nároky na technické zázemí i výrobní standard již u samotného zemědělce a během zpracování a skladování, vyžaduje minimalizaci transportu i krátký distribuční

řetězec. S ohledem na hodnotu suroviny bylo třeba nalézt řešení pro využití přebytků a jejich zpracování pro technické použití se jeví být perspektivní variantou.

3. Specifikace semene pro technické použití

Pro technické použití lze zpracovat veškeré přebytky semene konopí, ať už v jeho surové formě či zpracované jako olej nebo pokrutiny. Semeno konopí je cennou surovinou a je škoda považovat jeho přebytky za odpad, obzvláště když současný výzkum potvrzuje možnost jeho využití v biokompozitních materiálech.

Jedinečná struktura mastných kyselin konopného oleje z něj činí vhodného kandidáta jako surovinu pro bioepoxidu. Rostlinné oleje s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin jsou vhodné vzhledem ke značnému počtu reakčních míst, která umožňují vznik vyšších polymerů. [4]

Tento technologický popis se zabývá tím nejjednodušším využitím přebytků konopného oleje pro technické účely tak, aby bylo možné jejich zpracování a uplatnění již u samotného pěstitele nebo zpracovatele, tzn. klade minimální nároky na technické zázemí a vybavení.

4. Zhodnocení kvality semene a jeho olejové složky

Kvalitu semene lze posoudit sensoricky, pro detailnější posouzení je vhodná analýza mikrobiologické kontaminace, analýza těžkých kovů a residuů pesticidů, zjištění peroxidového čísla a čísla kyselosti.

Pro zjištění kvality lze využít i spektrofotometrie či plynové chromatografie, ale s ohledem na náročnost použití těchto metod i z důvodu chybějících veřejně dostupných standardů a databází nejsou v rozsahu zadání tyto relevantní.

Číslo kyselosti

Číslo kyselosti I_A je množství KOH v miligramech, potřebné k neutralizaci volných mastných kyselin přítomných v 1 gramu tuku. Je považováno za důležitý analytický parametr, protože ukazuje stav zachování tuku a jeho kvality. A to z důvodu, že se přítomnost volných kyselin v tuku zvyšuje s hydrolyzou triglyceridů a tento proces snižuje kvalitu produktu. Kyselost může být také vyjádřena jako procentuální obsah kyseliny olejové.

Peroxidové číslo

Peroxidy jsou primárními produkty lipoperoxidace tuků; stanovení množství peroxidu přítomného v oleji je tedy další analytickou metodou pro vyhodnocení jeho kvality. Peroxidy nejsou pouze oxidační činidla; podporují také uvolňování jódu z jodidu draselného, a proto může být peroxidové číslo určeno jodometrickou titrací. Peroxidové číslo je počet aktivních miliekvivalentů kyslíku přítomných v 1000 g tukové hmoty, které odpovídají miliekvivalentům jodu uvolněného z jodidu draselného titrovaného roztokem thiosíranu sodného.

Je třeba si ale uvědomit, že degradované oleje mohou mít peroxidová čísla hluboko pod očekáváním, protože první krok lipoperoxidace, autooxidace, již může být dokončen, a všechny hydroperoxydy odvozené z tohoto kroku mohou být transformovány na sekundární těkavé nepřijemné páchnoucí sloučeniny. [5]

Nadlimitní parametry olejové složky v semeně či samotného oleje nám určují, kdy produkt není možné uvést na trh jako potravinu/krmivo a je tudíž vhodné jej využít v technických produktech.

5. Historie využití konopného oleje pro technické účely

Využití tzv. vysychavých olejů (neboli též tvrzených olejů) pro malbu a nátěry je známo v Evropské tradici stovky let (fyzik Galen zmiňuje jeho použití již ve 2. století př. n. l.), přičemž pomocí různých pigmentů i rozpouštědel se dále dosahovalo požadovaných vlastností nátěru. Původně se používaly pouze vysychavé oleje bez příměsí, jejichž působení bylo založeno pouze autooxidací. Přidáním přírodní pryskyřice (copal, ambra) a rozpouštědel (terpentýn) vznikl produkt dnes známý jako lak.

Mezi nejpoužívanější vysychavé oleje historicky patří vedle konopného oleje i lněný olej, makový olej, tungový olej, olej z vlašských ořechů či světlíkový olej.

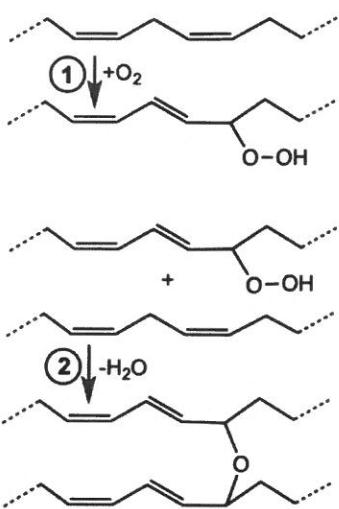
Porovnání obsahu nenasycených mastných kyselin v některých olejích [2,3]

Plodina	Kyselina palmitová	Kyselina stearová	Kyselina olejová	Kyselina Linolová (LA)	Kyselina α -linolenová (ALA)	Kyselina γ -Linolenová (GLA)	Kyselina stearidonová (SDA)	Kyselina α -eleostearová	% PUFA
Konopí seté	5	2	9	56	22	4	2	-	84
Len setý	6	3	15	15	61	0	0	-	76
Tungový ořech	6	-	4	6	-	-	-	82	88
Světlík lékařská	5	-	13	52	-	-	-	-	69

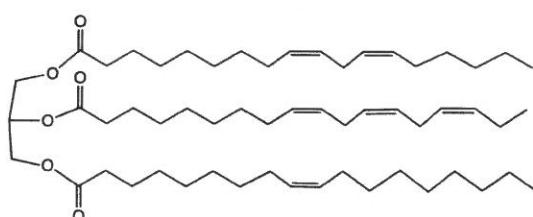
6. Princip vysychání a polymerizace konopného oleje

Vysychavé oleje, mezi které se konopný olej řadí, se vyznačují zvýšeným obsahem nenasycených mastných kyselin, jejichž charakter umožňuje autooxidaci oleje, polymerizaci a v následném kroku i zesíťování řetězců, čímž dochází k vybudování trojrozměrné sítě. Reakce vedoucí k tvorbě síťovité struktury jsou poměrně složité, zahrnují reakci atmosférického kyslíku s mastnými kyselinami, tvorbu hydroperoxidových derivátů mastných kyselin a tyto hydroperoxydy se dále rozkládají, zejména za současné katalýzy olovem nebo kobaltem, které působí jako tzv. sikitiva. Tento proces iniciuje radikálové reakce, během nichž dochází k zesíťování jednotlivých lineárních řetězců mastných kyselin. [6-10]

Obr. 2. Zjednodušená chemická reakce spojená s procesem vysychání [11]



Obr. 3. Příklad triglyceridu nalezeného ve vysychavém oleji [12]



Triester/triglycerid je odvozen ze tří různých nenasycených mastných kyselin, linoleové (nahoře), alfa-linolenové (uprostřed) a olejové (dole). Rychlosť vysychání platí v pořadí: kyselina alfa-linolenová > kyselina linolová > kyselina olejová, což odráží jejich stupeň nenasycenosti. [12]

Dosažení požadované tvrdosti výsledného filmu

Vzhledem ke skutečnosti, že mezi systémy triglyceridů a volných nenasycených kyselin neexistují aromatické segmenty, tvrdost ochranného filmu se odvíjí pouze od síťování triglyceridů a volných nenasycených kyselin. Samotné síťování triglyceridů a nenasycených mastných kyselin začíná až při teplotě nad 200°C. Při zahřátí oleje na nižší teplotu je vytvořený film lepivý a měkký (nedojde k dostatečnému zasíťování). Síťování může být podpořeno oxidací i přidáním kovových katalyzátorů. [6 - 10]

7. Praktická část

Příprava konopného oleje pro technické použití v podmírkách malých provozoven

Vstupní surovina - konopný olej - charakteristika [2]

Bod tuhnutí	-20°C
Bod zakouření	165°C
Hustota	0.9295g/ ml při 20°C
Obsah chlorofylu	5 - 80ppm

Barva a chuť

Čerstvý konopný olej	Jasná světle až tmavě zelená barva; čerstvé, ořechové aroma
Starý konopný olej	Jasná olivově zelená až žluto-hnědá barva; zápar olejové barvy či fermeže
Rafinovaný olej	Bezbarvý, až světle žlutý; bez záparu nebo záparu olejové barvy či fermeže

Peroxidové číslo

Použití jako potravina	<2 meq/kg
Technické použití	>10 meq/kg
Číslo kyselosti	
Použití jako potravina	< 0.1%
Ostatní použití	> 1%

Potřebné vybavení

Filtrační textilie (netkaná textilie, 50g/m²)

Kovová nádoba, odolná vysokým teplotám

Přímý zdroj tepla (plynový vařič/ hořák, el. topné těleso) - požadovaná teplota zahřátí obsahu nádoby nad 200°C

Teploměr

Čistá dřevěná láť na míchání

Kovové sítko s rukojetí na sběr nečistot

Ochranné pomůcky pro práci s chemickými prostředky

Čistící prostředky (parní čistič, odmašťovací prostředek - např. speciální ekologický přípravek BioSativa)

Samostatnou částí je větrání prostor a odvětrávání splodin vznikajících při zahřívání oleje. Je třeba zajistit aktivní odvětrání s filtrace (v našem případě byl použit filtr z netkané textilie a aktivního uhlí).

Popis přípravy konopného oleje pro technické použití

Konopný olej před dalším zpracováním musí být maximálně čistý - pokud obsahuje usazeniny či nečistoty, je třeba jej přefiltrovat (např. přes filtr z netkané textilie).

Nádobu naplníme olejem a zahříváme, za pravidelného míchání. Při dosažení teploty bodu zakouření ($>165^{\circ}\text{C}$) se z vařeného oleje začínají uvolňovat splodiny z oxidačních procesů oleje. Při dosažení teploty kolem 200°C začíná docházet k polymerizaci, při které se uvolňuje odpařující se voda.

Dobu vaření přizpůsobíme použití. Pro účely napouštění dřeva stačí kratší časy a nižší teploty (15min, 200°C). Za účelem co nejvyššího ztuhnutí a propojení oleje tak, aby vytvořil silnější film/vrstvu, je potřeba delších časů a vyšších teplot (7h, 240°C).

Výsledný charakter olejové lazury můžeme ovlivnit přidáním ředidel, tvrdidel či sikativ. Sikativa jsou i přirozenými pigmenty a lze je zároveň využít pro tónování výsledného nátěru.

Olej necháme vychladnout a přelijeme do plechových kanystrů, ve kterých jej i skladujeme.

Použití oleje jako ochranného prostředku na dřevo je možné za studena, ovšem výrazně lepších výsledků je dosaženo při nanášení teplého/horkého oleje, který lépe proniká do struktury dřeva a zároveň při procesu vysychání se s materiélem dřeva dále spojí.

8. Závěr

Výroba konopného napouštěcího nebo penetračního oleje je pro pěstitele vítanou diverzifikací primárního zpracování konopné produkce a je základem pro výrobu olejových lazur. Uvedeným postupem se konopný semenec anebo olej z něj, které jsou znehozené pro potravinářské či krmené účely, stává novým ekologickým produktem v stavebním, nábytkářském, nebo umělecky-užitkovém sektoru.

Bibliografie:

- [1] EU Hemp Cultivation Area 2017. EIHA: European Industrial Hemp Association [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <http://eiha.org/document/eu-hemp-cultivation-area-2017/>
- [2] CALLAWAY (1), J.C. a D.W. PATE (2). Hempseed oil [online]. Kuopio, Finland, 2008 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: http://finola.fi/wp-content/uploads/2017/10/Callaway_and_Pate_Hempseed_AOCS_Review_2009.pdf. Thesis. (1) Departments of Pharmaceutical Chemistry and Neurobiology, University of Kuopio; (2) Centre for Phytochemistry and Pharmacology Southern Cross University, Lismore, NSW 2480 Australia.
- [3] Leizer, Cary & Ribnicky, David & Poulev, Alexander & Dushenkov, Vyacheslav & Raskin, Ilya. (2000). The Composition of Hemp Seed Oil and Its Potential as an Important Source of Nutrition. *Journal of Nutraceuticals, Functional & Medical Foods*. 2. 35-53. 10.1300/J133v02n04_04.
- [4] MANTHEY, Nathan W, Francisco CARDONA, Gaston FRANCUCCI a Thiru ARAVINTHAN. Thermo-mechanical properties of epoxidized hemp oil-based bioresins and biocomposites: Their stability against oxidation and use in O/W emulsions. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* [online]. 2013, 32(19), 1444-1456 [cit. 2019-05-30]. DOI: 10.1177/0731684413493030. ISSN 0731-6844. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684413493030>
- [5] SAPINO, S., M. E. CARLOTTI, E. PEIRA a M. GALLARATE. Hemp-seed and olive oils: Their stability against oxidation and use in O/W emulsions. *International Journal of Cosmetic Science* [online]. 2005, 27(6), 355-355 [cit. 2019-05-30]. DOI: 10.1111/j.1467-2494.2005.00290_2.x. ISSN 01425463. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1467-2494.2005.00290_2.x
- [6] WANG, CH. a ERVAM, S. Studies of Thermal Polymerization of Vegetable Oils with a Differential Scanning Calorimeter. *JAOCS* 76. 1999, 1999(10), 1211-1216.
- [7] Ned A. Porter, Sarah E. Caldwell, Karen A. Mills "Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids" *Lipids* 1995, volume 30, Pages 277-290
- [8] ARTOM, C. Vegetable Fats and Oils. E. W. Eckey. ACS Monograph Series. Reinhold, New York, 1954. ix 836 pp. Illus. \$16.50. *Science* [online]. 1954, 120(3125), 832-832 [cit. 2019-05-30]. DOI: science.120.3125.832. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.120.3125.832>
- [9] ANDES, L.E. Drying oils, boiled oil, and solid and liquid driers - A practical work for manufacturers of oils, varnishes, painting inks, oil-cloth and linoleum, oil-cakes, paints, etc. New York: D. van Nostrand Company, 1901.
- [10] BIERWAGEN, G.P. Surface coating. *Encyclopædia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, 2016 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/surface-coating>
- [11] Two steps in crosslinking of drying oils. In: Wikipedia [online]. 2017 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:DryOilSteps.svg>
- [12] Chemical structure of a drying oil. In: Wikipedia [online]. 2009 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b4/ModelDryingOil.png>