Prirodna kozmetika u kućnoj radinosti: macerati, kreme i sapuni od latica divlje ruže (Rosa canina L.)

Cvjetković, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:300481

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIRODNA KOZMETIKA U KUĆNOJ RADINOSTI: MACERATI, KREME I SAPUNI OD LATICA DIVLJE RUŽE (*Rosa canina* L.)

DIPLOMSKI RAD

Katarina Cvjetković
Matični broj: 141

Split, prosinac 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

PRIRODNA KOZMETIKA U KUĆNOJ RADINOSTI: MACERATI, KREME I SAPUNI OD LATICA DIVLJE RUŽE (*Rosa canina* L.)

DIPLOMSKI RAD

Katarina Cvjetković
Matični broj: 141

Split, prosinac 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY TECHNOLOGY

HOMEMADE NATURAL COSMETICS: THE MACERATES, CREAMS AND SOAPS OF WILD ROSE PETALS (*Rosa canina* L.)

DIPLOMA THESIS

Katarina Cvjetković
Parent number: 141

Split, December 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: Doc. dr. sc. Ivica Blažević

PRIRODNA KOZMETIKA U KUĆNOJ RADINOSTI: MACERATI, KREME I SAPUNI OD LATICA DIVLJE RUŽE (*Rosa canina* L.)

Katarina Cvjetković, 141

Sažetak:
U doba uznapredovale tehnologije, čovjek se počeo sve više vraćati blagodatima prirode. Prehrana je usmjerena na organski uzgojene namirnice, a posljednjih godina teži se i sve više proizvodnji prirodnih kozmetičkih preparata. Pri tome je potrebno voditi brigu o kozmetičkim proizvodima koje nanosimo na kožu i kosu te svakako prije kupnje proučiti sastav proizvoda (deklaracije) i educirati se o tome koje se potencijalno štetne tvari mogu nalaziti u kozmetičkim preparatima. Naime, koža je naš najveći organ i briga o njoj je zapravo dio brige o cjelokupnom zdravlju. Umjesto proizvoda prepunih agresivnih kemikalija, koje mogu oštetiti kožu i poremetiti njezinu prirodnu ravnotežu, sve je više istraživanja koja govore o prednostima sastojaka organskog porijekla u kremama, sapunima te ostalim proizvodima za čišćenje i njegu kože. Prirodni sapuni iz kućne radinosti obično se ne pjene kao što se pjene određeni komercijalni gelovi za tuširanje, koji se uglavnom baziraju na umjetnim deterdžentima. U radu je opisana kućna izrada spomenutih kozmetičkih preparata; macerata, krema i sapuna te uspoređena s industrijskim načinom proizvodnje. Macerati su pripravljeni od latica mirisnih ruža iz roda *Rosa canina* (poznatija kao divlja ruža) korištenjem maslinovog i kokosovog ulja koji su kasnije poslužili kao podloga za pripravu krema i sapuna. Maslinovo ulje je bogato vitaminom E, prirodnim antioksidansom, dok kokosovo ulje ne sadržava dovoljno istog te je prilikom priprave kreme bilo potrebno dodati vitamin E koji produžuje rok trajnosti proizvoda. U pripravi sapuna u procesu saponifikacije koristi se lužina. Poznato je da se sapunima koji se koriste za njegu kože pH vrijednost treba kretati u rasponu od 7 do 9,5. Sapuni dobiveni hladnim postupkom u kućnoj radinosti pokazali su vrijednost pH od 10 do 10,5. U svrhu smanjenja pH vrijednosti mogu se koristiti otopine različitih organskih kiselina poput limunske i octene. Važni sastavni dijelovi jestivih masti i ulja, prirodni antioksidansi, primjerice vitamin E, se gube u procesu saponifikacije. Iz tog razloga na raspolaganju stoji veliki broj raznovrsnih sintetskih antioksidansa koji se dodaju sapunima tijekom postupka priprave. Istraživanja su pokazala da su prirodni sapuni (pH od 7 do 9,5) pogodniji nego neutralni sapuni jer koža bolje prihvaća višu pH vrijednost.

Ključne riječi: prirodna kozmetika, macerati, kreme, sapuni, *Rosa canina*
Rad sadrži:50 stranica, 21 slika, 13 tablica, 37 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić	predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. Doc. dr. sc. Ivica Blažević	član - mentor

Datum obrane: 16. prosinac 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Graduate study of Chemical Technology

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Chemistry
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session num. 4
Mentor: Assistant professor Ivica Blažević

HOMEMADE NATURAL COSMETICS:THE MACERATES, CREAMS AND SOAPS OF WILD ROSE PETALS (*Rosa canina* L.)

Katarina Cvjetković,141

Abstract:
In the age of advanced technology, the man began increasingly to return to the benefits of nature. Nutrition is focused on organically grown foods, and in the recent years tends to the production of natural cosmetics. Having said that, it is necessary to know the products that are applied to the skin and hair, to study the composition of the product before buying it, read the product declaration and educate yourself about what contaminants may be present in cosmetic preparates.The skin is our largest organ and an integral part of health care. Instead of products full of harsh chemicals that can cause damage to the skin and disrupt its natural balance, more reports emphasize the benefits of organically grown ingredients in the creams, soaps and even other cleaning products as well as of skincare. Homemade natural soaps do not foam as do the shower gels, which are mainly based on synthetic detergents. Diploma thesis describes the processes of making home-mentioned cosmetics; the macerates, creams and soaps which is compared with the industrial production. The macerates were prepared using the petals of *Rosa canina* (known as a wild rose), olive and coconut oil which later served as a basis for the preparation of creams and soaps. Olive oil is rich in vitamin E, a natural antioxidant, while coconut oil does not contain enough of the same and during the cream preparation it was necessary to add vitamin E, in order to extend the shelf life of the product. In the soap preparation during the saponification process the alkalis were used. It is known that soaps which are used for skincare pH should be in the range of 7 to 9,5. Homemade soaps obtained by the cold process showed elevated pH from 10 to 10,5. In order to reduce the pH various organic acids can be added such as citric acid, and acetic acid. Important components of the edible fats and oils, natural antioxidants vitamin E for example, are lost in the process of saponification. For this reason, various synthetic antioxidants are known to be added in soaps. Studies have shown that natural soaps (with pH from 7 to 9,5) are more acceptable in comparison to neutral soaps, as the skin better accepts the higher pH value.

Keywords: natural cosmetics, macerates, creams, soaps, *Rosa canina*

Thesis contains: 50 pages, 21 figures, 13 tables, 37 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. PhD Ivana Generalić Mekinić, Assistant prof. chair person
2. PhD Sandra Svilović, Associate prof. member
3. PhD Ivica Blažević, Assistant prof. supervisor

Defence date: 16.December.2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivice Blaževića i neposrednim vodstvom Azre Đulović, mag.chem. u razdoblju od kolovoza do prosinca 2016.godine.

ZAHVALA

Ovim putem želim se zahvaliti jednoj posebnoj osobi koja je bezuvjetno bila uz i za mene, vjerovala je u mene i moje sposobnosti. Tijekom svog života bila je moja najveća podrška, ohrabrenje i ponos, a sada je anđeo - moja majka. Hvala ti za sve godine ispunjene smijehom, razgovorima i savjetima. Hvala ti što si bila moja majka.

Baza diplomskog rada je ruža koja predstavlja simbol majčinstva, prijateljstva i ljubavi. Iz istog razloga, diplomski rad posvećujem svojoj majci koja svakodnevno živi u mojim mislima.

Također se želim zahvaliti i doc. dr. sc. Ivici Blaževiću na ponovnom ukazanom povjerenju, savjetima kao i asistentici Azri Đulović, mag. chem. koja je mnogo pridonijela ovom radu.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripraviti macerate latica divlje ruže u maslinovom i djevičanskom kokosovom ulju
2. Proizvodnja prirodne kozmetike: kreme, sapuni dobivenih od uljnih macerata latica divlje ruže
3. Usporedba kućne i industrijske proizvodnje sapuna (hladni i kontinuirani proces)

SAŽETAK

U doba uznapredovale tehnologije, čovjek se počeo sve više vraćati blagodatima prirode. Prehrana je usmjerena na organski uzgojene namirnice, a posljednjih godina teži se i sve više proizvodnji prirodnih kozmetičkih preparata. Pri tome je potrebno voditi brigu o kozmetičkim proizvodima koje nanosimo na kožu i kosu te svakako prije kupnje proučiti sastav proizvoda (deklaracije) i educirati se o tome koje se potencijalno štetne tvari mogu nalaziti u kozmetičkim preparatima. Naime, koža je naš najveći organ i briga o njoj je zapravo dio brige o cjelokupnom zdravlju. Umjesto proizvoda prepunih agresivnih kemikalija, koje mogu oštetiti kožu i poremetiti njezinu prirodnu ravnotežu, sve je više istraživanja koja govore o prednostima sastojaka organskog porijekla u kremama, sapunima te ostalim proizvodima za čišćenje i njegu kože. Prirodni sapuni iz kućne radinosti obično se ne pjene kao što se pjene određeni komercijalni gelovi za tuširanje, koji se uglavnom baziraju na umjetnim deterdžentima. U radu je opisana kućna izrada spomenutih kozmetičkih preparata; macerata, krema i sapuna te uspoređena s industrijskim načinom proizvodnje. Macerati su pripravljeni od latica mirisnih ruža iz roda *Rosa canina* (poznatija kao divlja ruža) korištenjem maslinovog i kokosovog ulja koji su kasnije poslužili kao podloga za pripravu krema i sapuna. Maslinovo ulje je bogato vitaminom E, prirodnim antioksidansom, dok kokosovo ulje ne sadržava dovoljno istog te je prilikom priprave kreme bilo potrebno dodati vitamin E koji produžuje rok trajnosti proizvoda. U pripravi sapuna u procesu saponifikacije koristi se lužina. Poznato je da se sapunima koji se koriste za njegu kože pH vrijednost treba kretati u rasponu od 7 do 9,5. Sapuni dobiveni hladnim postupkom u kućnoj radinosti pokazali su vrijednost pH od 10 do 10,5. U svrhu smanjenja pH vrijednosti mogu se koristiti otopine različitih organskih kiselina poput limunske i octene. Važni sastavni dijelovi jestivih masti i ulja, prirodni antioksidansi, primjerice vitamin E, se gube u procesu saponifikacije. Iz tog razloga na raspolaganju stoji veliki broj raznovrsnih sintetskih antioksidansa koji se dodaju sapunima tijekom postupka priprave. Istraživanja su pokazala da su prirodni sapuni (pH od 7 do 9,5) pogodniji nego neutralni sapuni jer koža bolje prihvaća višu pH vrijednost.

Ključne riječi: prirodna kozmetika, macerati, kreme, sapuni, *Rosa canina*

SUMMARY

In the age of advanced technology, the man began increasingly to return to the benefits of nature. Nutrition is focused on organically grown foods, and in the recent years tends to the production of natural cosmetics. Having said that, it is necessary to know the products that are applied to the skin and hair, to study the composition of the product before buying it, read the product declaration and educate yourself about what contaminants may be present in cosmetic preparates.The skin is our largest organ and an integral part of health care. Instead of products full of harsh chemicals that can cause damage to the skin and disrupt its natural balance, more reports emphasize the benefits of organically grown ingredients in the creams, soaps and even other cleaning products as well as of skincare. Homemade natural soaps do not foam as do the shower gels, which are mainly based on synthetic detergents. Diploma thesis describes the processes of making home-mentioned cosmetics; the macerates, creams and soaps which is compared with the industrial production. The macerates were prepared using the petals of *Rosa canina* (known as a wild rose), olive and coconut oil which later served as a basis for the preparation of creams and soaps. Olive oil is rich in vitamin E, a natural antioxidant, while coconut oil does not contain enough of the same and during the cream preparation it was necessary to add vitamin E, in order to extend the shelf life of the product. In the soap preparation during the saponification process the alkalis were used. It is known that soaps which are used for skincare pH should be in the range of 7 to 9,5. Homemade soaps obtained by the cold process showed elevated pH from 10 to 10,5. In order to reduce the pH various organic acids can be added such as citric acid, and acetic acid. Important components of the edible fats and oils, natural antioxidants vitamin E for example, are lost in the process of saponification. For this reason, various synthetic antioxidants are known to be added in soaps. Studies have shown that natural soaps (with pH from 7 to 9,5) are more acceptable in comparison to neutral soaps, as the skin better accepts the higher pH value.

Keywords: natural cosmetic, macerates, creams, soaps, *Rosa canina*

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. Maceracija i macerati 3
1.2. Bazna ulja 3
1.2.1. Maslinovo ulje 4
1.2.1.1. Kemijski sastav maslinovog ulja 5
1.2.1.2. Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja 6
1.2.2. Kokosovo ulje 7
1.2.2.1. Kemijski sastav kokosovog ulja 7
1.2.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva kokosovog ulja 8
1.3. Eterična ulja 8
1.3.1 Eterično ulje ruže 9
1.3.2. Fizikalno-kemijska svojstva eteričnog ulja ruže 11
1.3.3. Kemijski sastav eteričnog ulja ruže 11
1.3.4. Primjena eteričnog ulja ruže 14
1.4. Kreme 14
1.4.1. Tipovi kože 16
1.5. Sapuni i saponifikacija 16
1.5.1. Određivanje količine lužine i vode potrebnih za pripravu sapuna na “klasičan” i “moderan” način 17
1.5.2. Dobivanje sapuna hladnim postupkom 21
1.5.3 Industrijska proizvodnja sapuna-kontinuirani proces 22
1.5.4. Određivanje pH vrijednosti sapuna 25
2. EKSPERIMENTALNI DIO 26
2.1. Biljni materijal 26
2.1.1. Divlja ruža (*Rosa canina* L.) 26
2.2. Macerat cvijeta divlje ruže u maslinovom ulju 27
2.3. Macerat cvijeta divlje ruže u kokosovom ulju 29
2.4. Od macerata do krema 32
2.4.1. Krema na bazi maslinovog ulja 32
2.4.2. Krema na bazi kokosovog ulja 33
2.5. Proizvodnja sapuna u kućnoj radinosti 35
2.5.1. Sapuni u maslinovom ulju 35
2.5.2. Sapuni u kokosovom ulju 37

2.5.3. Određivanje pH vrijednosti sapuna koristeći pH papir 37
3. RASPRAVA 39
3.1. Macerati 39
3.2. Kreme 40
3.3. Sapuni 41
4. ZAKLJUČAK 46
5. LITERATURA 48

UVOD

Cijenjen zbog svojstava koja pogoduju zdravlju i ljepoti, mirisni ekstrakt ruže teče iz srca Bugarske u svijet. Prve ruže od kojih se dobivalo ulje nikle su u blizina grada Kazanlaka. Poznato je da se tu i nalazi Institut za ruže i druga eterična bilja svojstvena za to područje.

U Bugarskoj postoji više od 30 destilerija ružinog ulja. Za uzgoj i preradu ruža zainteresirani su francuski i turski ulagači, kao i lokalni proizvođači ružinog cvijeta i pomada. Bugarska godišnje proizvede oko 1500 tona ružinog ulja, a samo na svom tržištu proda tek 10-15 kilograma ružinog ulja dok se ostatak izvozi. Uz Tursku, ona je najveći proizvođač ružinog ulja na svijetu, a zajedno drže oko 90% svjetskog tržišta s otprilike jednakim udjelima. Od ostalih proizvođača su značajni Iran, Irak, Maroko, Afganistan i Kina.

Svjetski poznate parfumerijske i kozmetičke kuće smatraju bugarsko ružino ulje najvrijednijim eteričnim uljem i neusporedivim po kvaliteti arome i svojstava. Sadrži oko 300 jedinstvenih sastojaka koji određuju ružu iz Kazanlaka kao svjetsko mjerilo za kvalitetu. Način rada i klimatski uvjeti imaju veliku ulogu u većoj i kvalitetnoj proizvodnji ružinog ulja, kojeg se itekako cijeni u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.[1]

Oplemenjena drugim vrstama ruža, divlja ruža (*Rosa canina*) predstavlja glavnu podlogu u Europi za komercijalnu proizvodnju ukrasnih, tzv. hibridnih ruža. Najpoznatija ukrasna ruža u Bugarskoj pa tako i u svijetu, nastala križanjem divlje ruže (*Rosa canina*) i *Rosa gallice,* ponosno nosi svoje ime *Rosa damascena*.[2]

Bazu čine latice divlje ruže koje su macerirane u maslinovom i kokosovom ulju, a kasnije dobiveni macerati su poslužili kao podloga za izradu krema i sapuna. Početni proces je maceracija spomenutih latica, a ona predstavlja ekstrakciju odnosno potapanje ljekovitog bilja u tekućini (različita ulja, rakije, vina) na sobnoj temeperaturi uz prisustvo svjetla ili topline kroz određeno vrijeme u zatvorenoj posudi.[3]

Polukruti oblici točnih odvaga koji sadrže jednu ili više ljekovitih tvari, a mogu biti otopljene ili dispergirane u pogodnom otapalu nazivaju se kremama.[4]

Kako su kreme, točnije njezini sastojci, u neposrednom dodiru s našim najvećim organom, kožom, prvotno su namijenjene zaštiti kože, pri čemu imaju terapeutsko i profilaktičko djelovanje.[5]

Tvari nastale kemijskom reakcijom masnih kiselina i otopina alkalija nazivaju se sapunima. Masne kiseline su komponente različitih vrsta ulja i masti od kojih se svako ulje ili mast razlikuje po svom kemijskom sastavu. Svaki sapun posjeduje jedinstvene karakteristike čije svojstvo ovisi o vrsti, sastavu te omjeru zasićenih i nezasićenih masnih kiselina.[6]

1. OPĆI DIO

1.1. Maceracija i macerati

Maceracija predstavlja proces potapanja biljnog materijala (cvjetova, listova i/ili plodova) u tekućinu (npr. u ulje, mošt, vino, rakiju) pri čemu nakon određenog vremena dolazi do ekstrakcije željenih komponenata. U slučaju kada se koriste biljna ulja, iz biljnog materijala tvari polako difundiraju u tekuću fazu - ulje, a finalni proizvod u konačnici ima ljekovito djelovanje biljnih ulja i komponenata biljaka koje se maceriraju. Dobiveni produkt naziva se macerat čija se svojstva odlikuju ljekovitošću i aromatiziranošću.[3]

Za maceriranje su pogodna hladna prešana ulja poput maslinovog, bademovog, sezamovog, suncokretovog ili kokosovog ulja. Karakterizira ih stabilnost i duži rok trajanja. Rafinirana su ulja stabilnija od prirodno izoliranih i stabilnija, ali se ona ne odlikuju značajnim ljekovitim svojstvima.

Maceracija se može ubrzati izlaganjem suncu ili toplini. Macerira se određeno vrijeme, povremeno miješajući u zatvorenoj posudi. Nakon završene maceracije, smjesu treba procijediti, ostatak prešati i baciti, a filtrat, odnosno macerat je potrebno pohraniti u staklenku i čuvati na tamnom mjestu.

Macerati imaju širok spektar primjene. Koriste se kao preparati za samotamnjenje, kod sprječavanja pojave bora, za brže zacjeljivanje rana kao i za tretiranje problematične kože.[7]

1.2. Bazna ulja

Biljna (bazna) ulja su masna ulja koja njeguju, hrane kosu i tijelo, a služe i kao nositelji eteričnih ulja koja se u njima lako otapaju. S obzirom da ih nanosimo na kožu, bazna ulja trebaju biti iznimno visoke kvalitete, nerafinirana i hladno prešana.[8]

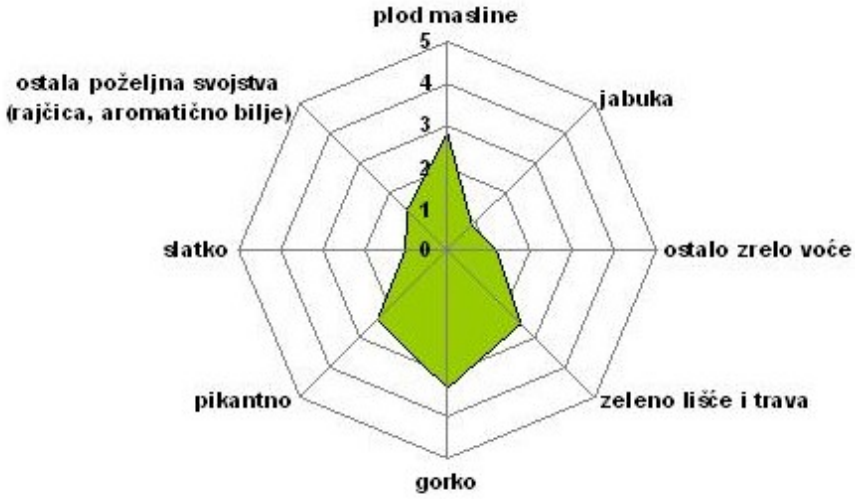
1.2.1. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje se dobiva iz plodova zimzelenog drva *Olea europea* isključivo mehaničkim postupcima mljevenja i prešanja. Cijeli plod masline može sadržavati 35-70% ulja, dok pulpa sadrži i preko 75%. Ulje je žuto-zeleno, karakterističnog mirisa i okusa.

Izdvajanje ulja iz tijesta masline se radi postupkom prešanja koje se može odvijati u dva ili više navrata s tim prvo prešanje daje najkvalitetnije ulje, tzv. "djevičansko" ili "virgin", dok svakim daljnim prešanjem ulje se dobiva ulje nižeg stupnja kvalitete. [9]

Proizvođači maslinovih ulja analiziraju uzorke propisanim laboratorijskim metodama fizikalno-kemijske analize (slobodne masne kiseline, peroksidni broj, brojevi), te senzorski. Senzorski profil ulja se obično prikazuje u obliku tzv. paukove mreže.

Temeljem ispitanih parametara izdaje se izjava o sukladnosti maslinovog ulja sa klasifikacijom iz zakonske regulative. [10]



Slika 1. Prikaz senzorskog profila[10]

Ostatak ulja koji zaostaje u komini masline nakon zadnjeg prešanja moguće je ekstrahirati otapalima te takvo ulje (poznato kao lampante) nije jestivo pa se uobičajeno denaturira i na tržištu koristi za pripravu sapuna.[9]

1.2.1.1. Kemijski sastav maslinovog ulja

Kako u prirodnim biljnim uljima pa tako i u maslinovom ulju nalazimo masne kiseline koje posjeduju paran broj ugljikovih atoma. One se mogu podijeliti na zasićene i nezasićene masne kiseline.[11]

Od zasićenih masnih kiselina u maslinovom ulju zastupljene su: laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, behenska i lignocerinska liselina. S druge strane, nezasićene masne kiseline čini jedna od najzastupljenijih kiselina - oleinska, dok su od ostalih prisutne palmitoleinska, eikosenska (koja je zastupljena u neznatnoj količini, maksimalno do 0,5% od ukupne količine masnih kiselina) i 9-heptodecenska koja je zastupljena u vrlo malim količinama, najviše do 0,3%.

Najznačajnije esencijalne masne kiseline koje daju poseban biološki značaj maslinovom ulju su: linolna (3,5-21%) i linolenska kiselina (u količini maksimalno do 1,5 %). Po sadržaju i vrsti masnih kiselina maslinovo ulje razlikuje se od ostalih jestivih ulja, a obzirom na porijeklo maslina različit je i sastav masnih kiselina.

Granične vrijednosti za sastav masnih kiselina u ulju koje donosi Međunarodno vijeće za maslinovo ulje (engl. IOOC-International Olive Oil Council) dani su u tablici [12]:

Tablica 1: Kemijski sastav maslinovog ulja[11]

Sastav masnih kiselina	Granične vrijednosti
Palmitinska kiselina(16:0)	7,5-20 %
Palmitoleinska kiselina(16:1)	0,3-3,5 %
Stearinska kiselina (18:0)	0,5-5 %
Oleinska kiselina (18:1)	55-83 %
Linolna kiselina (18:2)	3,5-21 %
α-Linolenska kiselina (18:3)	0-1,5%

Osim navedenih masnih kiselina, treba spomenuti i prisustvo vitamina E (tokoferola), voskova, triterpenskih alkohola, triterpendiola (uvaol i eritrodiol), sterola koji u maslinovom ulju pripadaju skupini fitosterola, zatim polifenola od kojih je najznačajniji oleuropein, okarakteriziran gorčinom koju daje maslinovom ulju.[12]

1.2.1.2. Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja

Svojstva ulja pa tako i masti prvenstveno su određena sastavom triglicerida odnosno sastavom masnih kiselina[11]. Iako fizikalna svojstva nisu dovoljna u određivanju kvalitete samog maslinovog ulja, provode se različite kemijske analize poput broja osapunjenja, kiselinskog broja i jodnog broja karakterističnih za pojedinu klasu maslinovog ulja.[13]

Količina kalijeve lužine koja je potrebna za vezanje slobodne i kao ester ili anhidrid vezane kiseline u 1 g ulja naziva se **saponifikacijskim brojem** ili **brojem osapunjenja**. Svako ulje pa tako i maslinovo ulje ima specifične granice za saponifikacijske brojeve te se navedeni parametar ponekad može koristiti kod utvrđivanja autentičnosti ulja.[13]

Drugi parametar karakterističan za analizu ulja je **kiselinski broj** koji predstavlja količinu kalijeve lužine potrebne za neutralizaciju prisutnih slobodnih masnih kiselina. Kiselinski broj maslinovog ulja raste ako je plod bio dugo skladišten prije same prerade. Iz istog razloga, Europska farmakopeja propisuje kako vrijednost kiselinskog broja ne smije biti veća od 2 na 5 g maslinovog ulja.[13]

Možda jedan od najvažnijih parametara u analizi maslinovog ulja je **jodni broj** koji predstavlja količinu joda koji se adira na dvostruke veze u molekulama masnih kiselina. Brzina adicije znatno ovisi o broju dvostrukih veza i konstituciji nezasićenih masnih kiselina, a jodni broj je mjera nezasićenosti svih masnih kiselina pa tako i oleinske kiseline koja se nalazi u visokom postotku u maslinovom ulju.[12]

Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja dana su u sljedećoj tablici.

Tablica 2: Fizikalno-kemijska svojstva maslinovog ulja[9]

Maslinovo ulje	
Specifična masa(15°C)	0,914-0,925
Ledište(°C)	0 do (-9) °C
Indeks loma(20°)	1,467-1,471
Broj osapunjenja	189-196
Kiselinski broj	0,3-1
Jodni broj	75-88

Kao što se može vidjeti iz predočene tablice, maslinovo ulje ističe se po svom niskom kiselinskom broju i svojstvu da se ispod 0°C,u nekim slučajevima i na temperaturama do -9°C još uvijek nalazi u tekućem stanju.[9]

1.2.2. Kokosovo ulje

Dobiva se iz kopre koja predstavlja osušeno meso kokosovog oraha (*Cocos nucifera*), pri čemu kopra sadrži 63-68% ulja i 4-7% vode.[9] Mnogo je različitih načina dobivanja kokosovog ulja koji utječu na njegovu kvalitetu, izgled, aromu i okus. Djevičansko kokosovo ulje dobiva se iz zrelih plodova, sušenih ili svježih oraha mehaničkim postupcima poput tiještenja, centrifugiranja, pa i kuhanjem, fermentacijom i tretiranjem niskim temperaturama.[14]



Slika 2. Kokos i kokosovo ulje[7]

1.2.2.1. Kemijski sastav kokosovog ulja

Čvrsto agregatno stanje na sobnoj temperaturi, kokosovo ulje pripisuje visokom sadržaju (92%) zasićenih masnih kiselina. U sastavu su najviše zastupljene sljedeće masne kiseline: zasićene (laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska), mononezasićena oleinska i polinezasićena, esencijalna linolenska kiselina.[14] Bogato je i polifenolnim spojevima koji su odgovorni za miris i okus, vitaminima E i K, željezom i sumporom.[15]

Tablica 3. Kemijski sastav kokosovog ulja[16]

Kokosovo ulje	
Laurinska kiselina	39-54%
Miristinska kiselina	15-23%
Palmitinska kiselina	6-11%
Kaprinska kiselina	6%
Oleinska kiselina	4-11%
Stearinska kiselina	1-4%
Linolenska kiselina	1-2%

1.2.2.2. Fizikalno-kemijska svojstva kokosovog ulja

Zanimljivo fizikalno svojstvo ovog ulja je da u krutom stanju ne mekša postupno, već naglo prijeđe u tekuće stanje. Razlog tomu je što su razlike između najvišeg (laurinska kiselina) i najnižeg (palmitinska kiselina) tališta samo 19°C. Kod hidrogeniranja, kokosovo ulje pokazuje male promjene u konzistenciji i talištu. Potpunom hidrogenacijom, oleinska i linolna kiselina prelaze u stearinsku (do 5%), a preostale kiseline se ne mijenjaju.

Temperatura tališta potpuno hidrogeniziranog ulja iznosi 45,1°C, dok je temperatura nehidrogeniziranog ulja (tj. masti) 23,8-26,7°C.[9]

Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva kokosovog ulja[9]

Kokosovo ulje	
Specifična masa(15°C)	0,919-0,937
Ledište(°C)	14 do 25
Indeks loma(20°C)	1,448-1,450
Broj osapunjenja	246-268
Kiselinski broj	2,5-10
Jodni broj	7-10

1.3. Eterična ulja

Smjese lipofilnih sastavnica izoliranih iz različitih dijelova biljaka, najčešće ugodnog mirisa, čiji ton i intenzitet varira nazivaju se eteričnim uljima. Zbog svojstva

lipofilnosti, oni se dobro miješaju sa lipofilnim otapalima kao što su petroleter, eter, heksan i najčešće apsolutni etanol kada se želi dobit apsolut. Potpuno su hlapljiva i optički aktivna.

Njihova primjena je široka, počevši od farmaceutske industrije, medicine preko kozmetičkih i parfumerijskih preparata pa čak do prehrambene industrije gdje se koriste kao začini.

S obzirom na mnogobrojna svojstva eteričnih ulja, razvile su se mnogobrojne metode izolacije eteričnih ulja[17]:

1. **Destilacija**
    - Hidrodestilacija (vodena ,vodeno-parna i parna destilacija)
    - Vakuum destlacija
2. **Ekstrakcija**
    - Nepolarnim otapalom
    - Superkritičnim fluidom
3. **Tiještenje**

1.3.1. Eterično ulje ruže

Na prostranim poljima Bugarske, tradicionalno se prizvode eterična ulja serijskim povezivanjem malih destilacijskih kolona kako bi se dobilo što veće iskorištenje. Kapacitet destilacijskih kolona je toliki da zadovoljava u prosjeku 3000 kg ružinih latica u procesu destilacije pri čemu se dobije tek 1 kg eteričnog ulja. Nakon završetka destilacije zaostaje voda bogata aromatičnim spojevima i kao takva može se koristiti u ponovnoj destilaciji ili kao ružina vodica (hidrolat). Otkriće koje je zauzelo svoje mjesto u industriji ruža u Bugarskoj u zadnjih 50 godina je postupni prijelaz iz “malih” polja u industriji sa velikom opremom bez značajnih promjena u fizikalno-kemijkim karakteristikama i kemijskom sastavu samog ulja.[18]



Slika 3. Alambik-klasični uređaj za dobivanje eteričnog ulja ruže hidrodestilacijom [1]

U današnje vrijeme, klasični uređaj zs dobivanje eteričnog ulja ruže koji se naziva alambik se zamjenjuje glomaznim uređajima velikog kapaciteta sa svrhom maksimalnog iskorištenja tj. izolacije što veće količine eteričnog ulja u što kraćem vremenu, smanjenja radne snage i eventualnih troškova.



Slika 4. "Moderno„ vrijeme - vodeno-parna destilacija ružinog ulja na "veliko" [1]

1.3.2. Fizikalno-kemijska svojstva eteričnog ulja ruže

Fizikalno-kemijska svojstva eteričnog ulja ruže ovisi o mnogim faktorima: klimatski uvjeti, vrsta aparature kao i tip destilacije, a glavnu ulogu pridaje se količini i svježini ubranih ruža. Destilirano ulje je blijedo žute boje s povremenim zelenim odsjajem, dok je dobiveni apsolut viskozna tekućina u rasponu boja zeleno-žute do smeđee pa i do narančasto-crvene boje. Na sobnoj temperaturi karakterizira ga svojstvo kristastalizacije pri čemu eterično ulje prelazi iz tekućeg u polukruto stanje.[18]

Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva eteričnog ulja ruže[18]

Eterično ulje ruže	
Specifična težina na 20/15°	0,856-0,870
Specifična težina na 30/15°	0,849-0,862
Optička rotacija	od -1 do -4
Indeks refrakcije na 25°	1,452-1,466
Točka tališta	18-23,5
Kiselinski broj	0,5-3
Esterski broj	7-16

1.3.3. Kemijski sastav eteričnog ulja ruže

Promjene organoleptičkih svojstava samog ulja i ostatka poznatog kao aromatizirana voda, odnosno razlike u kemijskom sastavu kako u farmakološkom pa tako i u antimikrobnom djelovanju, prvenstveno ovise o metodi izolacije. [19]

Tablica 6. Kemijski spojevi aromatične vode dobiveni iz cvijeća *Rosa canina* (izvor uzoraka: Tunis) [20]

Kemijski Spojevi	Udio (%) komponenata nakon hidrodestilacije cvijeća	Udio(%) komponenata nakon parne destilacije pri 50 °C	Udio (%) komponenata nakon parne destilacije pri 100 °C
α-Pinen	3,5	0,7	0,5
Linalol	0,5	0,3	-
2-Feniletil alkohol	13,6	58,4	4,5
Eugenol	45,1	23,7	22,9
β-Kariofilen	2,6	0,7	3,3
Heptadek-1-en	6	0,9	-
Heptadekan	0,4	-	0,4
Nonadek-1-en	0,4	-	0,8
Nonadekan	6,5	1,1	10,1
n-Eikosan	0,6	0,21	3,4
n-Heneikosan	4,4	1	10,2
Dokosan	1	0,9	1,9
Trikosan	-	1,3	4,2
Tetrakosan	2	-	-
Pentakosan	2,7	-	-
Heksakosan	1,3	-	-
Monoterpeni	4,2	0,7	0,5
Seskviterpeni	3,1	0,7	4,3
Oksidirani seskviterpeni	0,5	-	0,3
Alkani/Alkeni	25,3	5,4	37,8
Alkoholi	59,3	83	27,4
Norizoprenoidi	-	-	0,3

-, nije identificirano

Ulje ruže dobiveno parnom destilacijom sadrži više od 275 sastojaka od kojih su najvažniji:

1. Terpenski alkoholi: geraniol, citronelol, nerol, linalol. Geraniol i citronelol ukazuju na antiseptično, antibakterijsko, antivirusno i germicidno djelovanje. Rodinol (citronelol) je prisutan u visokoj količini.

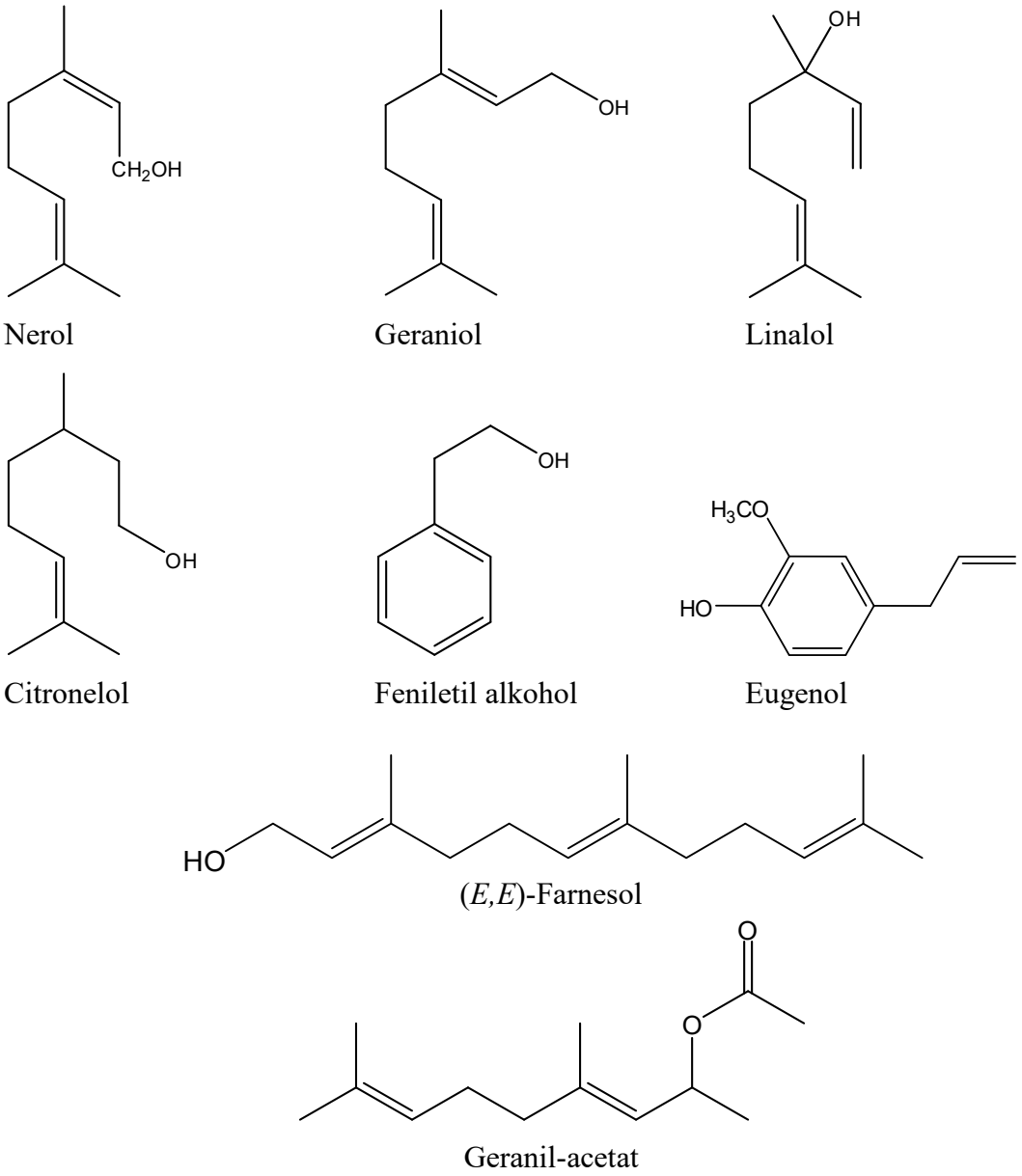
2. Fenoli: eugenol i metil-eugenol. Eugenol i seskviterpeni su odgovorni za analgetski učinak.

3. Aldehidi: citral, nonil-aldehid.

4. **Alkoholi** se također pojavljuju u obliku estera, kao što je geranil-acetat.

5. Feniletil-alkohol- glavni je sastojak apsoluta ruže, dok su geraniol i nerol glavni sastojci eteričnog ulja ruže. Apsolut sadrži više beta karotena i vitamina E u odnosu na destilirano ulje.

6. Farnesol-vrlo važan sastojak parfema i pripisuje mu se analgetski učinak.[19]



Nerol Geraniol Linalol

Citronelol Feniletil alkohol Eugenol

(*E,E*)-Farnesol

Geranil-acetat

Slika 5. Strukture spojeva koji se nalaze u eteričnom ulju ruže [21]

1.3.4. Primjena eteričnog ulja ruže

Jedan od najstarijih i najvrijednijih materijala u proizvodnji parfema je eterično ulje ruže. Poznato po svojim karakterističnim cvjetnim notama, apsolut stvara dodatni tonalitet mirisa i na taj način pridonosi mirisu ruže, dok se kombinacijom hidrolata i apsoluta postiže intenzivan miris koji se koristi u proizvodnji parfema.

Godinama, velike količine ružine vodice upotrebljavale su se kao arome u različitim cigaretama kao i u cigaretama za žvakanje, dok su se male količine hidrolata upotrebljavale u pićima i alkoholnim likerima.[18]

Zahvaljujući pozitivnim učincima, ulje ruže je neizostavan i visoko cijenjen proizvod u kozmetici, aromaterapiji i medicini. Djeluje protuupalno, ima pozitivan učinak kod reume, artritisa i gihta, ublažava grčeve, pojačava tonus kože, uklanja ožiljke i mrlje sa kože i čisti od toksina. Ulje ruže posjeduje iznimna antibakterijska i antiseptična svojstva.[7]

1.4. Kreme

Kreme su vrlo opsežna i raznolika skupina kozmetičkih proizvoda koji se mogu podijeliti prema tehnologiji proizvodnje i samoj namjeni. Općenito, kreme se mogu podijeliti na bezvodne i emulgirane, a tehnološki su one pretežno emulgirani sustavi sastavljeni od hidrofilnih i lipofilnih tvari koje povezuje i stabilizira odgovarajući emulgator. [22]

Prema rasporedu faza, kreme mogu biti:

1. Hidrofilne, isperive, dnevne ili suhe kreme (tip U/V) - kapljice ulja su dispergirane u vodenoj fazi
2. Lipofilne, masne ili noćne kreme (tip V/U) - kapljice vode su dispergirane u uljnoj fazi.
3. Višefazne kreme (mješovite) tipa V/U/V ili U/V/U. [22]

V/U tip kreme nastaje emulzijom sastojaka prirodnog podrijetla kao što su to masti na bazi biljnog ili životinjskog podrijetla te pčelinji vosak. Nastale kreme imaju ublažavajuća svojstva, prilično su krute, prozirne ili bijele boje, a tekstura im je kremasta.

U/V tip kreme sadrže sintetičke voskove poput makrogola i cetomakrogola. [5] Sam pojam "ulje u vodi" ili vodene disperzije dugolančanih masnih kiselina pa tako i alkohola koji su topljivi u vodi ograničen je, uz kozmetičku i estetsku prihvatljivost , na određene proizvode kao i na kreme. U/V kreme se lakše nanose i ispiru, dok su V/U kreme bolje za suhu kožu te bolje otpuštaju hidrofobne ljekovite supstance. [4]

S terapijskog stajališta kreme mogu biti pokrovne (imaju zaštitnu ulogu), penetracijske (prodiru u gornje slojeve kože) i apsorpcijske (prodiru kroz sve slojeve kože i imaju sistemski učinak). [22]

Izbor supstanci za izradu kozmetičkih pripravaka mora biti u skladu s "Pravilnikom o uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opće uporabe koji se mogu stavljati u promet". Zahtjevi ovog Pravilnika usklađeni su sa zahtjevima koje za kozmetičke supstancije i pripravke postavlja EU.[22]

Prema namjeni kreme se dijele na:

1. kreme za njegu kože: dnevne ili mat kreme (tip U/V); noćne, masne, hranjive kreme(tip V/U); kreme za ublažavanje i hlađenje kao i višenamjenske kreme različitih tipova
2. kreme za čišćenje kože
3. kreme posebne namjene za sunčanje, depiliranje, masažu, bijeljenje, brijanje kao i puder-kreme, kreme s repelentima itd.[22]

Zbog ekonomičnosti, boljeg izgleda, subjektivno ugodnijeg osjećaja koje ostavljaju na koži, lakoće primjene kao i mogućnosti simulacijskog djelovanja lipofilnih i hidrofilnih tvari kao i aktivnih tvari koje mogu biti otopljene u obje faze, emulgirane kreme imaju znatno širu primjenu u odnosu na bezvodne kreme. [22]

S druge strane, bezvodne kreme stvaraju nepropustan film i na taj način sprječavaju odvijanje normalnih fizioloških procesa u koži, dovode do neravnoteže prirodnih lipofilnih tvari poput skvalena, hidroskvalena te vitamina A, D i E. Iz istog razloga, ne koriste se za njegu većih površina kože već za čišćenje i zaštitu od hladnoće, pa tako i za masažu. [22]

1.4.1. Tipovi kože

S obzirom na funkciju žlijezda lojnica, koža se može podijeliti na četiri tipa: normalnu, suhu, masnu ili mješovitu kožu. [22]

Normalna koža je dobro prokrvljena, a lučenje žlijezda lojnica i znojnica je uravnoteženo. Koža se odlikuje baršunastim izgledom, prikladnom, zdravom bojom i vrlo malim porama. [22]

Suhi tip kože se još naziva i sebostatični tip. Lučenje žlijezda lojnica i znojnica je smanjeno i zbog toga je hidrolipidni sloj na koži jako oskudan, što ujedno umanjuje barijernu funkciju kože. Koža je bez sjaja, sklona crvenilu, ljuštenju, ispucalosti i vrlo ranom nastanku bora. Osjetljiva je na promjene temperature, na vjetar, sunce i kemijske agense. [22]

Masni ili seboreični tip kože karakterizira pretjerano lučenje žlijezda lojnica. Koža je debela, grubih pora, sivkasto-žute boje. Taj tip kože izraženiji je na vlasištu, licu, šiji, predjelu prsne kosti i između lopatica. [22]

Mješoviti tip kože nema jednoliku raspodjelu lojnica na svim djelovima lica te je sredina lica (T-zona) masna, a ostali djelovi su normalni ili suhi. [22]

1.5. Sapuni i saponifikacija

Sapuni su soli viših masnih kiselina, a dobiju se hidrolizom masti natrijevim ili kalijevim hidroksidom. Ulja i masti u proizvodnji sapuna odabiru se po sastavu masnih kiselina. Površinska aktivnost i topljivost sapuna ovise o dužini lanca masne kiseline kao i o njezinoj zasićenosti. [11]

Kiseline s manje od 12 ugljikovih atoma imaju malu molekulsku masu što smanjuje površinsku aktivnost, dok one s više od 18 ugljikovih atoma netopljive su u vodi. Masne kiseline koje se preporučuju kao materijal za izradu sapuna sadrže zasićene masne kiseline. Sapuni s nezasićenim masnim kiselinama su podložni oksidaciji, ljepljivi su i stvaraju "masnu" pjenu. U praksi se obično koriste masti smjese laurinske, palmitinske, stearinske i oleinske kiseline. [9]

Proizvođači u Europi su u većoj mjeri orijentirani na upotrebu biljnih ulja u proizvodnji sapuna u odnosu na životinjsku mast. Loj se često koristio u SAD-u, a njegovom upotrebom dobivaju se čvrsti, atraktivni bijeli ili pastelni toaletni sapuni s dobrim svojstvima čuvanja i efikasnosti pranja. [9]

Osim navedenog osapunjivog materijala, neizostavna sirovina je i natrijev hidroksid (ili kalijev hidroksid u proizvodnji meke sapune). Alkalijski hidroksidi moraju sadržavati što manje željeza i drugih teških metala jer uzrokuju gubitak boje sapuna te smanjuju otpornost prema oksidaciji. [9]

Kao što je spomenuto tvrdoća sapuna ovisi o stupnju nezasićenosti masti, a topljivost o molekulskoj težini i nezasićenosti. Sapuni od kokosovog ulja i ulja palminih koštica su najtvrđi i najtopljiviji. Sapuni su mekši što sadrže više vode. Kruti sapuni dobiveni kontinuiranim procesom sadrže oko 20% vode i srednje su mekoće. Čisti sapun koji se brzo skrućuje je tvrđi od sapuna koji se postupno hladi. [9]

Reakcija saponifikacije:

$$C_3H_5(RCOO)_3 + 3\ NaOH \rightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3$$

Budući da slobodne masne kiseline brže reagiraju s alkalijama od glicerida, masti koje ih sadrže brže saponificiraju od onih neutralnih. Ujedno, brže će saponificirati masti s manje nezasićenih masnih kiselina. [9]

1.5.1. Određivanje količine lužine i vode potrebnih za pripravu sapuna na "klasičan" i "moderan" način

Pojam *superfat* (engl.) nema prijevod, ali podrazumijeva onu količinu ulja koja nije reagirala sa natrijevim ili kalijevim hidroksidom, tj. ona količina ulja koja je ostala u gotovom sapunu. Ovisno o vrsti ulja tj.o vrsti masnih kiselina koje sadrži, kod priprave sapuna za njegu tijelu radi se sa *superfat*-om od minimalno 3%. Za početak je uvijek najbolje koristiti *superfat* od 5%. Visoki *superfat* može uzrokovati kraći rok trajanja sapuna i učiniti ga previše masnim i mekanim. [23]

Tablica 7. Saponifikacijski (SAP) brojevi najčešće korištenih ulja [23]:

Ulje	Saponifikacijski broj	5% *superfat*
Badem	136	129
Avokado	133	126
Kokos	190	181
Kakao maslac	137	130
Maslina	134	128
Suncokret	134	128
Palma	141	134
Jojoba	0.69	0,66
Shea maslac	128	122

- **"Klasičan način" određivanja količine lužine i vode uz *superfat* od 5% [24]:**

Baza: 400 g maslinovog ulja

Za 1 g maslinovog ulja potrebno je 0,134 g krutog NaOH. 95% ulja uz superfat od 5% daje:

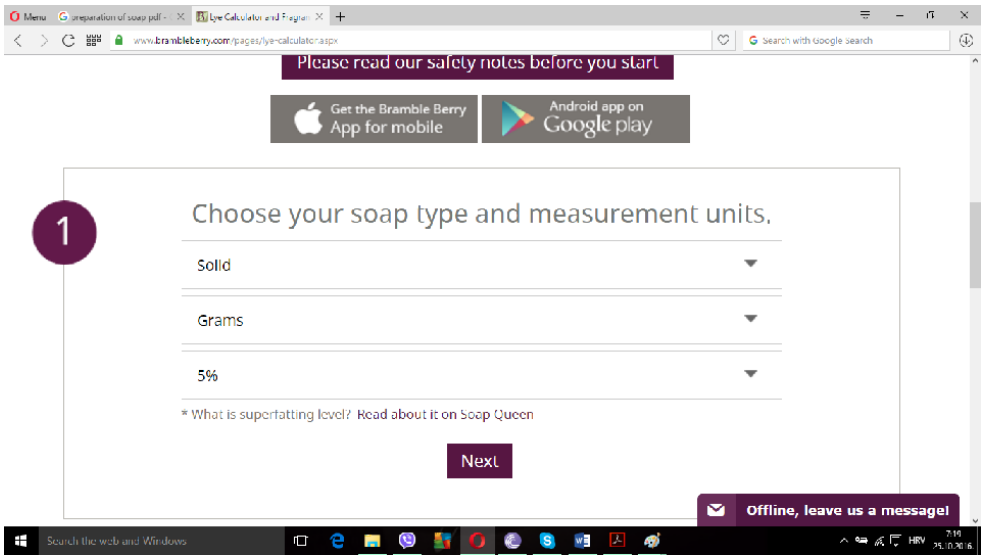
380 g ulja x 0,134=50,92g NaOH

Kod većine sapuna, količina vode koja se uzima iznosi 35%. Za pripravu sapuna potrebno je 400 g ulja maslinovog ulja, 50,92 g NaOH i 133 g H_2O.[24]

- **"Moderan način" određivanja količine lužine i vode uz *superfat* od 5% [25]**

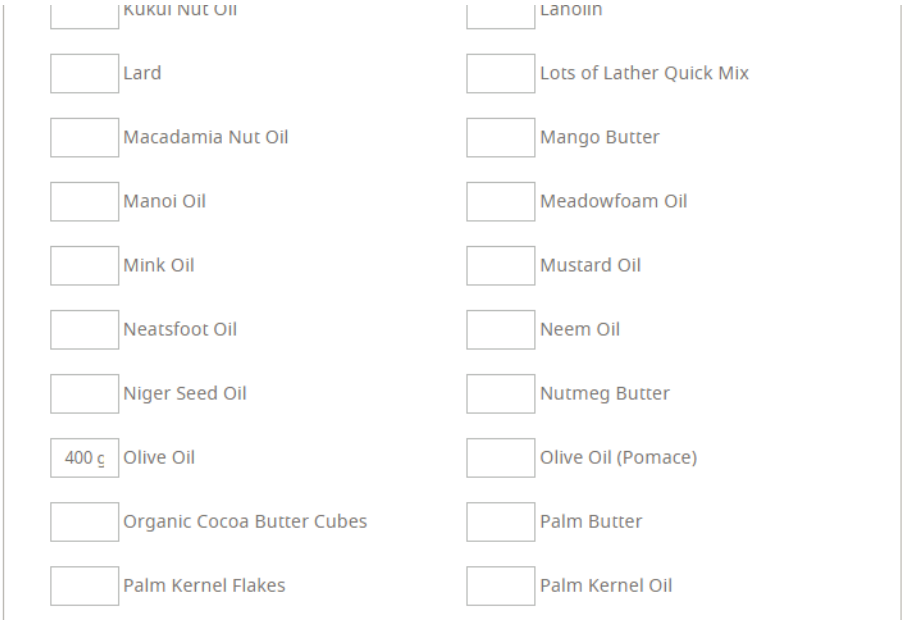
"Moderan" način uključuje izračun za izradu sapuna od različitih baznih ulja (avokadovog, maslinovog,...) koji su dostupni na mnogim web stranicama. Takav jedan primjer je web stranica Bramble Berry koja uključuje 92 različita bazna ulja. Izračun pretpostavlja 90%-tnu kalijevu lužinu (za tekuće sapune) i 97%-tnu natrijevu lužinu (za krute sapune). Također osim u gramima dostupni su izračuni u drugim jedinicama unce (oz) i postocima te za "superfat" moguće je odabrati od 2 do 10%. Postupak je prikazan kroz sljedeće korake:[25]

Prvi korak: Odredi se tip sapuna (čvrsti ili tekući) i mjeri se u gramima uz odgovarjući *superfat*



Slika 6. Određivanje tipa sapuna, njegova mjerna jedinica uz *superfat* (5%) [25]

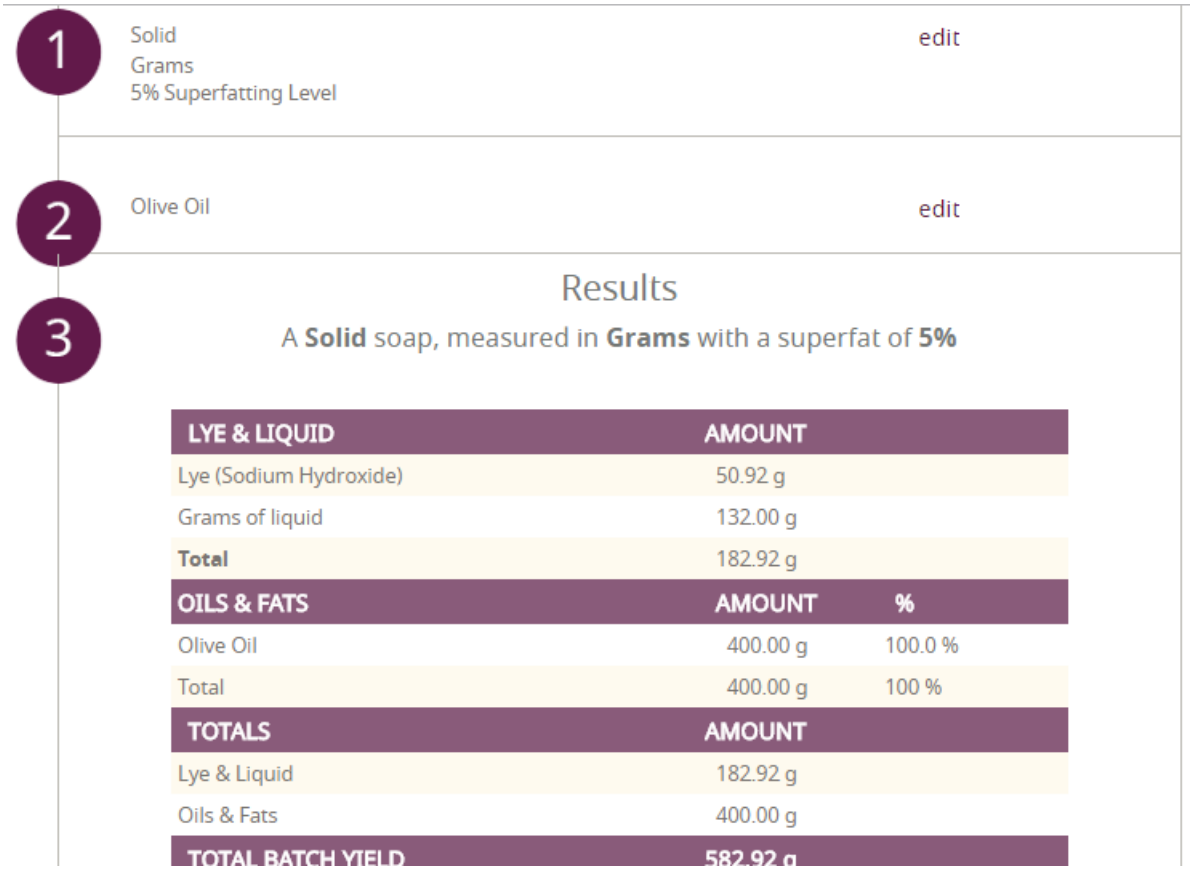
Drugi korak: Upiše se količina i vrsta ulja koja se koristi:



Slika 7. Unos mase maslinovog ulja za račun [25]

3.Korak:

Posljednji korak u kojem se za određenu količinu ulja odmah izračuna potrebna količina lužine i vode.



1 Solid edit
Grams
5% Superfatting Level

2 Olive Oil edit

3 Results

A **Solid** soap, measured in **Grams** with a superfat of **5%**

LYE & LIQUID	AMOUNT	
Lye (Sodium Hydroxide)	50.92 g	
Grams of liquid	132.00 g	
Total	182.92 g	
OILS & FATS	**AMOUNT**	**%**
Olive Oil	400.00 g	100.0 %
Total	400.00 g	100 %
TOTALS	**AMOUNT**	
Lye & Liquid	182.92 g	
Oils & Fats	400.00 g	
TOTAL BATCH YIELD	582.92 g	

Slika 8. Konačni izračun [25]

Dakle za 400g maslinovog ulja uz *superfat* od 5% potrebno je 50,92 g NaOH i 132 g H_2O.

1.5.2. Dobivanje sapuna hladnim postupkom

Hladni postupak dobivanja sapuna predstavlja jedan od najjednostavijih načina dobivanja sapuna. Miješanje sastojaka se izvodi na sobnoj temperaturi u mješaču, pri čemu se vrši snažno emulgiranje i stvaranje emulzije jake lužine i masti koja se stvara tijekom hladne saponifikacije. [9]

Za potpunu saponifikaciju koristi se vrlo jaka lužina koja reagira sa masti ili uljem pri čemu nastaje sapun i glicerol kao nuspordukt koji ostaje u sapunu bez odvajanja za razliku od ostalih postupaka u kojem se on izdvaja. [9]

Kako pri proizvodnji sapuna hladnim postupkom nema mogućnosti mijenjanja omjera količine masti i lužine, sirovine se vrlo pažljivo moraju proračunati. Nastali sapuni sadrže znatan suvišak lužine ili još češće suvišak masti, a svaki dodatak mirisa ili bojila mora se izvršiti u mješaču tijekom saponifikacije. [9]

Postupak djelomične saponifikacije smatra se završenim nakon što se smjesa izlijeva u kalupe, dok je za potpunu saponifikaciju potrebno nekoliko tjedana za sazrijevanje samih sapuna. [9]

Prednost dobivanja sapuna hladnim postupkom leži u tome da se može proizvesti sapun s bilo kojom količinom čistog sapuna unutar širokih granica, glicerol ostaje u sapunu te mu osigurava svojstvo da neprestano vlaži i na taj način sprječava stvaranje lipofilnih tvari na stanicama kože. Sam proces saponifikacije izvodi se u jednostavnijim postrojenjima pri čemu nema zahtijeva za iskusnim osobljem. [9]

Nedostatci procesa dobivanja sapuna hladnim postupkom jest proizvodnja malih količina sapuna pri čemu proizvedeni sapuni uglavnom sadrže povišenu razinu slobodnih alkalija. Kako zaostaju i nečistoće vezane sa izreagiranom lužinom u sapunu, dobiju se sapuni niže kvalitete. Sapuni dobiveni hladnim postupkom koji nemaju odgovarajuća svojstva, u novom ciklusu procesa ne mogu se reciklirati i ponovno upotrijebiti za proizvodnju novih sapuna. [9]

1.5.3 Industrijska proizvodnja sapuna-kontinuirani proces

U industriji se kontinuirani procesi danas upotrebljavaju u vrlo velikom broju i potiskuju tzv. „vruće“ postupke. Millsova, Sharplesova, De Lavalova i Monsavonova metoda su jedne od mnogih novijih metoda koje se koriste u kontinuiranoj saponifikaciji zbog njihovih posebnih prednosti: smanjenje troškova radne snage, reaktori velikog kapaciteta zamjenjuju kotlove, a vrijeme potrebno za sam proces je svedeno na minimum. [9]

Kod većine kontinuiranih procesa saponifikacije prednost imaju rafinirana ulja, a ne prirodna ulja i masti.[26]

Proizvodnja sapuna u industriji odvija se u četiri osnovna koraka [26]:

1. Saponifikacija
2. Odvajanje glicerola
3. Pročišćavanje sapuna
4. Dodavanje aditiva (mirisa,bojila, punila), pakiranje i etiketiranje sapuna.

U daljnjem radu prikazati će se kontinuirani proces dobivanja sapuna Palmolive[26]. Sam proces odvija se u 6 koraka:

1. Saponifikacija

Sirovine se kontinuirano dovode u reaktor za saponifikaciju u odgovarajućimn omjerima. Uz pretpostavku da se u jednom satu proizvede 1000 kg sapuna i da je omjer smjese kokosovog ulja i masti 20:80, protok sirovina u reaktor je sljedeći [26]:

-kokosovo ulje	525,9 kg/h
-mast	131,5 kg/h
50% otopina lužine	101 kg/h

Smjesa sastojaka u ovim količinama daje sapune bogate glicerolom uz mali udio vode. Sapun mora sadržavati oko 30% vode uz konstantnu temperaturu od 70°C. Iz istog razloga, otopina lužine se dodaje u suvišku kako bi otopila dio nastalog glicerola. Tako dodana lužina se naziva “polupotrošena lužina“; ona sadrži dio glicerola a bogata je i mastima nastalim u procesu saponifikacije. [26]

2. Separacija lužine i glicerola

Sapun se dovodi u statični separator. U separatoru se odvaja zaostala lužina od sirovog sapuna, a izdvojena lužina se kasnije koristi za regeneraciju glicerola. Nastaje tzv. „sirovi“ sapun koji ide na daljnje čišćenje. Uz sapun nastaju i nusprodukti - „čisti“ glicerol i „ svježa“ lužina. [26]

3. Pročišćavanje sapuna

Kako „sirovi“ sapun sadrži još uvijek znatnu količinu glicerola, dovodi se “svježa“ lužina u kolonu za ispiranje u kojoj se nalaze rotirajući diskovi. Na dno kolone se dovodi „sirovi“ sapun, a s vrha kolone se dovodi lužina. Lužina prolazi kroz kolonu, pada na rotirajuće diskove i miješa se sa „sirovim“ sapunom. Diskovi stvaraju dostatnu turbulenciju i na taj način omogućavaju veću kontaktnu površinu između dviju faza i tako pospješuje njihovo miješanje. Na vrhu kolone vrši se pretok sapuna, a „polupotrošena“ lužina se pumpa daleko od dna kolone i ponovno upotrebljava za saponifikaciju u kontroliranom omjeru zajedno sa kokosovim uljem. [26]

4. Separacija zaostale lužine

Na vrhu kolone dodaje se lužina, a sapun se odvaja od kolone kao pretok. Kako je lužina dodana u blizini pretoka, dolazi do kontakta sa sapunom koji tada sadrži 20% svježe lužine. Sapun i lužina odlaze u centrifugu, gdje se dobiva sapun sastava 0,5% NaCl, 0,3% NaOH i oko 31% H_2O. Nastala lužina se odvaja i koristi kao „svježa“ u novom ciklusu ispiranja sapuna.[26]

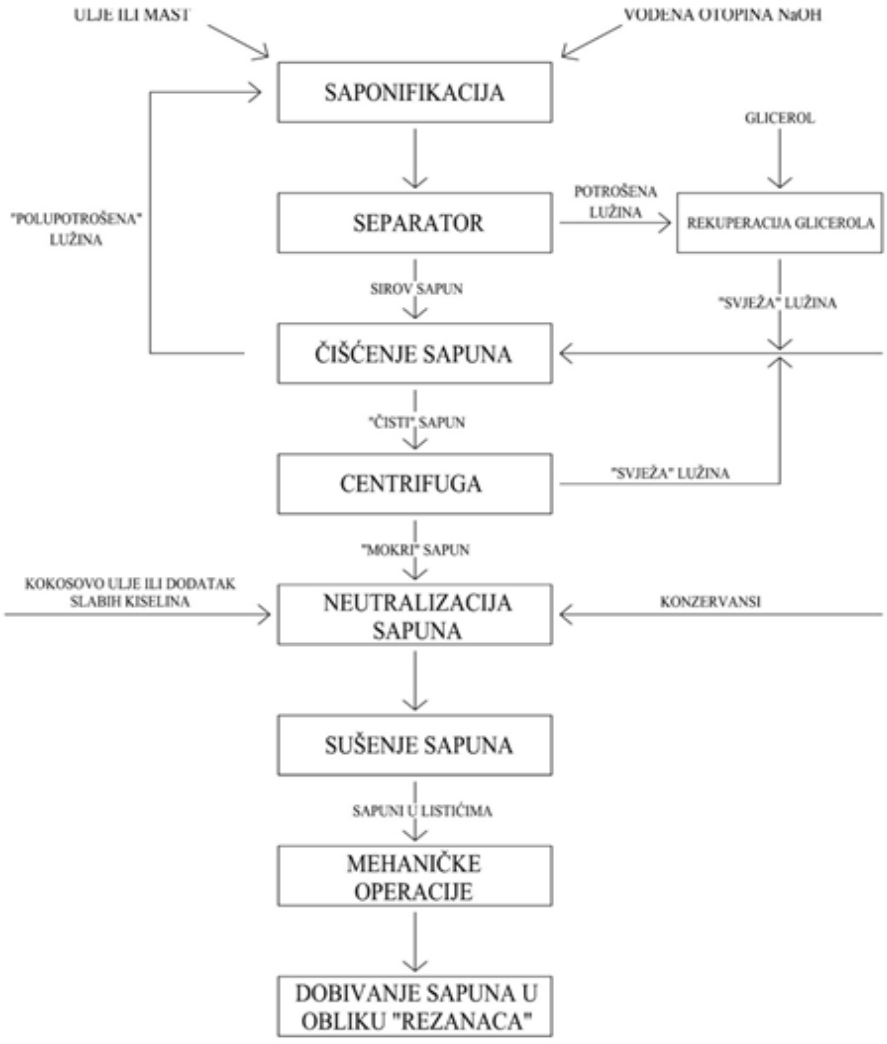
5. Neutralizacija

Iako je koncentracija lužine u sapunu dosta mala, još uvijek je nedopustiva za njihvu upotrebu. Lužina se uklanja odnosno neutralizira dodatkom slabih kiselina kao što su limunska kiselina, fosforna kiselina, a može se ukloniti i dodatkom kokosovog ulja koje sadrži značajnu količinu slobodnih masnih kiselina**.** U ovom koraku također se mogu dodati aditivi. [26]

6. Sušenje

Na kraju procesa, udio vode se reducira na oko 12%. Da bi se to osiguralo, sapuni se zagrijavaju na 125°C i zatim odvode u komoru gdje se podvrgavaju tlaku od 5,3 kPa. Sa stijenki komora pomoću noža strugača „skida se“ i formira sapun u obliku „listića“. Od „listića“ mogu se pripraviti različiti oblici sapuna. [26]

Koraci kontinuiranog procesa dani su na sljedećoj slici:



Slika 9. Kontinuirani proces dobivanja sapuna [26]

1.5.4. Određivanje pH vrijednosti sapuna

Prije same upotrebe sapuna potrebno je odrediti pH sapuna i to se može provesti na tri načina [24]:

1. Vodena otopina sapuna se testira indikatorom fenolftaleinom koji može dati vrijednost pH=8-10. Porastom pH vrijednosti, boja se mijenja iz svijetlo-roze u intenzivniju rozu boju. Što je boja intenzivnija to su sapuni lužnatiji odnosno opasniji za kožu. Sapuni koji daju svijetlo-rozu boju pokazuju odgovarajuću vrijednost pH i mogu se koristiti za njegu kože. [24]

2. Određivanje pH vrijednosti korištenjem pH metra

3. Upotreba pH papira koji potvrđuje zadnja dva načina u cilju dobivanja vrlo sličnih rezultata. [24]

Ovisno o tipu kože, sapuni s pH većim od 10 mogu biti vrlo iritantni za kožu, dok sapuni s pH većim od 11 se ne smiju koristiti u njezi kože, već ih je dozvoljeno koristiti za rublje (pH od 10-12). [24]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Biljni materijal

2.1.1. Divlja ruža (*Rosa canina* L.)

Rosa canina L. iz sekcije Caninae su trajnice dugog vijeka koje imaju oblik razgranatog grma, a mogu biti visine i do 3 metra. Njezini cvjetovi su veliki, mogu biti crvene, ružičaste ili bijele boje s nježnim i ugodnim mirisom. Karakteristično svojstvo divlje ruže u odnosu na druge biljke pripada činjenici da sadrži 5 latica, koje mogu stajati pojedinačno ili po nekoliko njih zajedno.

S obzirom na njezinu rasprostranjenost nastao je veliki broj narodnih imena poput pasja ruža, ruža divja, šipurika, pasja drača, rosa od plota, ružica, ružica plotna, srbiguzica, svrbiguzica, šipak divji, šipčanica, šipek, šipkovina, šipak, ruža puštitasta, ruža divlja, šipkova ruža, obični šipak, ali mnogo sinonima u botaničkoj klasifikaciji: *R. canina agg*, *R. afzeliana*, *R. andegavensis*, *R. squarrosa*, *R. canina* ssp. *dumalis*, *R. canina* ssp. *Lutetiana*.[2]

Tablica 8. Sistematika divlje ruže (*Rosa canina*) [2]

Red	Rosales
Porodica	Rosaceae
Potporodica	Rosoideae
Rod	*Rosa*
Vrsta	*R. canina*



Slika 10. Plod divlje ruže (izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)

2.2. Macerat latica divlje ruže u maslinovom ulju

Crvene, bijele i ružičaste latice divlje ruže ubrane su svježe za vrijeme toplog, sunčanog dana i pritom nisu tretirane kemijskim sredstvima. Latice su ubrane 29.8.2016. na otoku Braču, točnije u gradu Supetru. Biljni materijal transportiran je u plastičnim vrećicama bez prisustva kisika. Tijekom transporta nije došlo do značajnijih vizualnih promjena. Maceriranje je provedeno hladnim postupkom u kojem su korištena bazna ulja i to maslinovo i kokosovo ulje.

Za maceriranje korištene su po dvije staklenke i to za:

1. Maslinovo ulje-staklenka volumena 900 mL i staklenka volumena od 240 mL,
2. Kokosovo ulje-staklenka volumena od 900 mL i staklenka volumena od 320 mL.

Veći dio dobivenih macerata iskoristio se kao glavna baza za dobivanje krema i sapuna u daljnjem radu.

Sastojci:

- 40 g svježih mirisnih ružinih latica
- 400 mL domaćeg maslinovog ulja, vlastita proizvodnja, otok Brač

Postupak rada:

U prvu staklenku stavi se 40 g ružinih latica pri čemu se postupno dodaje količina maslinovog ulja koja mora potpuno prekriti ružine latice (utrošeno je 400 mL). Zatim se promiješa i ponovno u potpunosti "potopi" latice. Staklenka se zatvori, izloži suncu odnosno podvrgne procesu maceriranja. Sam proces provodi se tri do pet tjedana, uz miješanje dva do tri puta dnevno. [7]



Slika 11. Macerat latica divlje ruže u maslinovom ulju
(izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)

Sastojci:

- 20 g ružinih latica
- 200 mL domaćeg maslinovog ulja, vlastita proizvodnja, otok Brač

Postupak rada:

U drugu staklenku stavi se 20 g ružinih latica i 200 mL maslinovog ulja. Staklenka se zatvori i macerira na suncu u razdoblju od tri do pet tjedana. Vrlo je bitno da se sadržaj staklenke miješa nekoliko puta dnevno, jer se tako otpušta vlaga koju cvjetovi ruže stvaraju prilikom bioloških procesa.[4] U prvih tjedan dana macerat je razvio neugodan miris, dok je potpuna maceracija trajala 34 dana.



Slika 12. Filtracija i odjeljivanje taloga od bistre tekućine (izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)

Dobiveni macerati se filtriraju kroz gaze u staklenke kako bi se odijelili kruti ostaci (latice ruža). Nakon 24 sata, dolazi do stvaranja taloga te ih je potrebno ponovno filtrirati kroz gazu pazeći da se bistar dio macerata odlije u staklenku, a nastali talog odbaci. [7]

2.3. Macerat latica divlje ruže u kokosovom ulju

Postupak se izvodi na isti način kao što je opisano u slučaju korištenja maslinovog ulja [7]. Razlika je u pripremi različite količine ružinih latica i kokosovog ulja.

Sastojci:

- 36 g ružinih latica
- 360 mL 100% kokosovog ulja bez mirisa, PrimaVita



Slika 13. Macerat ružinih latica u kokosovom ulju (izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)

Postupak:

Količinu od 36 g svježe ubranih ružinih latica stavi se u staklenku i prelije određenom količinom kokosovog ulja na način da potpuno prekrije latice. Macerira se kao i u prethodnom postupku; tri do pet tjedana uz povremeno miješanje. Nakon završenog procesa, pristupa se filtraciji i odjeljivanju taloga od bistre tekućine.[7]

Sastojci:

- 45 g ružinih latica
- 450 ml 100%-tnog kokosovog ulja bez mirisa, PrimaVita

Postupak:

45 g ružinih latica stavi se u staklenku i prelije sa 450 mL kokosovog ulja. Latice u potpunosti moraju biti potopljene u kokosovom uljem. Maceracija traje od tri do pet tjedana uz povremeno miješanje. Nakon završene maceracije, slijedi filtracija i odjeljivanje taloga od bistre tekućine. [7]



Slika 14. Filtracija i odjeljivanje-dobivanje macerata (izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)



Slika 15. Macerat u kokosovom i maslinovom ulju (izvor: Katarina Cvjetković, 2016.)

2.4. Od macerata do krema

Kreme se vrlo brzo i jednostavno dobivaju od prethodno pripravljenih macerata. U sebi sadrže uljne komponente (biljna ulja i maslaci, životinjske masti i eterična ulja), vodene komponente (voda, hidrolati, čajevi, mlijeka, glicerin i druge tekućine), a sve ih povezuje emulgator (pčelinji vosak ili različiti biljni emulgatori). Njihov sastav, kombinacija ulja i vode, oponaša prirodni zaštitni sloj kože. [23]

2.4.1. Krema na bazi maslinovog ulja

Univerzalna krema koja je namjenjena za osobe sa suhom i ispucalom kožom, a čija učinkovitost se temelji na blagotvornom djelovanju maslinovog ulja i pčelinjeg voska. Potiče zarastanje ranica i opekotina i na taj način izuzetno njeguje kožu. [27]

Potrebne kemikalije:

- Macerat maslinovog ulja
- Pčelinji vosak (prirodni emulgator)
- Destilirana voda
- Eterično ulje ruže (*Rosa damascena*), N Elements

Kod priprave krema s eteričnim uljima najbolje je držati se jednostavnog pravila: 1-3 kapi eteričnog ulja na 10 mL biljnog ulja. Na taj način se dobije 0,5–1,5% otopina koja nije štetna za zdravlje čovjeka.[23]

Pribor:

- dvije porculanske šalice
- kuhača
- vaga
- posudice za skladištenje kreme

Postupak rada:

Izvaže se 100 mL macerata maslinovog ulja, 9 g pčelinjeg voska i 9 mL destilirane vode. Pripremi se vodena kupelj u kojoj se postave šalice na način da se u jednoj šalici zagrijavaju maslinovo ulje i pčelinji vosak, dok se u drugoj šalici zagrijava destilirana voda.

Nakon što se vosak otopio (oko 70 °C), šalice se izvade iz vodene kupelji. Destilirana voda se polako dodaje u šalicu s maslinovim uljem i voskom. U gotovu kremu uz miješanje dodaje se pet kapi eteričnog ulja ruže. Krema se pohrani u posudice koje se ostave na zraku sat vremena nakon čega se zatvore poklopcem i pohrane u hladnjaku do upotrebe. [27]



Slika 16. Krema na bazi maslinovog ulja (autor: Katarina Cvjetković, 2016.)

2.4.2. Krema na bazi kokosovog ulja

Samo ulje po sebi ima prirodni faktor zaštite i malu količinu vitamina E protiv starenja. Tekstura kreme na bazi kokosovog ulja je lagana, brzo se upija i nema masni sjaj. Kokosovo ulje ima čudotvoran učinak na kožu ruku koja je kronično isušena od čestog

pranja. Osim što ga nalazimo u kremama, koristi se kao losion za tijelo, piling za tijelo pa i za njegu kosu. [27]

Potrebne "kemikalije":

- Macerat kokosovog ulja
- Vitamin E, Natural Wealth
- Eterično ulje ruže, (*Rosa damascena*), N Elements

Pribor:

- vaga
- štapni mikser
- posudice za skladištenje kreme

Postupak rada:

U zdjelu se stavi 100 mL macerata kokosovog ulja, deset kapi vitamina E i pet kapi eteričnog ulja ruže. Svi sastojci se pomiješaju štapnim mikserom kako bi se povezali. Kako kokosovo ulje ima tendenciju da bude u krutom stanju čak i pri 25°C, potrebno ga je na kratko ugrijati. Nakon dužeg miješanja smjesa postaje gušća i tvrđa te takva krema se pohranjuje u posudice i skladišti u hladnjaku. [28]



Slika 17. Kokosova krema (autor: Katarina Cvjetković, 2016)

2.5. Proizvodnja sapuna u kućnoj radinosti

Dva su osnovna postupka u procesu dobivanja sapuna: topli i hladni postupak. U kućnoj radinosti se primjenjuje hladni postupak. Glavna razlika između hladnog i toplog postupka je u tome što se kod hladnog postupka smjesa izlijeva u kalupe i suši dva do pet tjedana, dok se kod toplog postupka smjesa i dalje kuha kako bi se proces saponifikacije u potpunosti završio. Sapuni dobiveni vrućim postupkom odmah su spremni za upotrebu. [26]

Potrebne kemikalije:

- 98% NaOH, p.a., T.T.T. d.o.o, Sveta Nedelja-Zagreb, Hrvatska
- destilirana voda
- maslinovo ulje, vlastita proizvodnja, otok Brač
- kokosovo ulje, PrimaVita
- eterično ulje, (*Rosa damascena*), N Elements

Pribor:

- posuđe za natrijev hidroksid, destiliranu vodu, ulje (kokosovo i maslinovo)
- vaga
- štapni mikser
- kalupi, rukavice

2.5.1. Sapuni u maslinovom ulju

Priprema natrijevog hidroksida

1. Odvaže se pripadajuća količina destilirane vode i NaOH za navedeno bazno ulje.
2. Destilirana voda kao i NaOH se važe u gramima. Zbog statičkog elektriciteta kristaliće NaOH je najbolje vagati u staklenoj posudi jer se za plastičnu posudu "zalijepe".

3. U jednu posudu se izvaže potrebna količina destilirane vode, dok se u drugu posudu (staklenu) izvaže potrebna količina NaOH.
4. Oprezno se dodaje NaOH u destiliranu vodu uz stalno miješanje pri čemu se razvijaju visoke temperature (80-90°C), tj. dolazi do oslobađanja topline i nastanka vrlo jake, nagrizajuće lužine. [26] Treba voditi računa da se prilikom skladištenja lužine u staklene boce zbog reakcije sa staklom ista može nepovratno "zapeći" stakleni čep.

Postupak rada:

U 132 g destilirane vode doda se 51 g NaOH prilikom čega dolazi do razvijanja topline. Smjesu miješamo dok se NaOH u potpunosti ne otopi. Odvaže se 400 g macerata maslinovog ulja te se lagano zagrije kako bi se njegova temperatura izjednačila s temperaturom vodene otopine natrijeve lužine. Da bi se to postiglo, potrebno je hladiti i svako malo mjeriti temperaturu. Treba se postići trenutak ujednačene temperature ulja i otopine lužine. Postignute temperature iznosile su 38°C. Ulije se otopina NaOH u ulje te se polako miješa štapnim mikserom.[29] Tijekom miješanja pojavljuje se "trag". Faza traga prepoznaje se po tome što se smjesa počne zgušnjavati pri čemu mora imati konzistenciju poput pudinga, odnosno ukoliko se mikserom prijeđe preko smjese, trag se zadržava na površini nekoliko sekundi.[23] U smjesu se doda dvije kapi eteričnog ulja. Smjesa se izlijeva u kalupe i ostavlja na prozračnom (hladnom) mjestu tri do šest tjedana kako bi se završio proces saponifikacije, odnosno kako bi sapun „sazrio".[29]



Slika 18. Sapuni u maslinovom ulju (autor: Katarina Cvjetković, 2016.)

2.5.2. Sapuni u kokosovom ulju

Postupak rada:

U 115,5 g destilirane vode otopi se 59,19 g NaOH. Odvaže se 350 g kokosovog ulja dobivenog postupkom maceriranja i lagano zagrije kako bi se njegova temperatura ujednačila sa temperaturom lužine. Postignute temperature iznosile su 40,5°C. [29]

Nakon postignutih temperatura, ulije se otopina lužine u zagrijano ulje te se polako miješa štapnim mikserom. U kratkom vremenu smjesa postaje gušća odnosno veće konzistencije u odnosu na maslinovo ulje koje se također koristilo za izradu sapuna. U smjesu se dodaju dvije kapi eteričnog ulja, potom se ulijeva u kalupe i skladišti na prozračnom mjestu tri do šest tjedana kako bi sapuni "sazrili" i tako završio proces saponifikacije. [29]



Slika 19. Sapun u kokosovom ulju (autor: Katarina Cvjetković, 2016.)

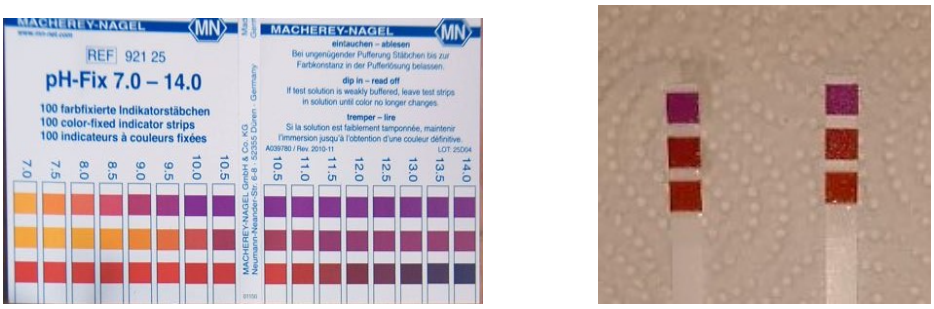
2.5.3. Određivanje pH vrijednosti sapuna koristeći pH papir

Kao što je već spomenuto, postoje tri različita načina određivanja pH vrijednosti sapuna. U ovom eksperimentalnom dijelu diplomskog rada, pH je određen korištenjem pH papirića (Macherey-Nagel Ag). Dobiveni rezultati prikazani su u sljedećoj tablici:

Tablica 9. Vrijednost pH sapuna na bazi maslinovog i kokosovog ulja

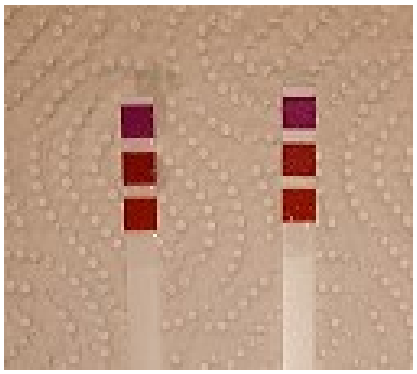
	Sapun na bazi maslinovog ulja	Sapun na bazi kokosovog ulja
pH	**10 ~ 10,5**	**10 ~ 10,5**

Kao što se može vidjeti iz predočene tablice, vrijednosti pH sapuna su povišene. Dozvoljeni pH sapuna koji se koristi u njezi kože iznosi od 7-9.



Slika 20. pH vrijednost sapuna na bazi maslinovog ulja (autor: Katarina Cvjetković)

Sapuni na bazi maslinovog i kokosovog ulja pokazali su iste pH vrijednosti (10~ 10,5). Zbog povišenog pH, sapuni se mogu koristiti isključivo za pranje rublja.



Slika 21. pH vrijednost sapuna na bazi kokosovog ulja (autor: Katarina Cvjetković)

3. RASPRAVA

U radu su kao baza za izradu krema i sapuna korišteni maslinovo i kokosovo ulje. Brač, kao otok je tradicionalno poznat po maslinarstvu i uljarstvu. Brački maslinici se i danas podižu i održavaju na tradicionalni način koji se prenosi sa koljena na koljeno. Najviše se uzgajaju stare sorte uljarica, dok sorte maslina za jelo (konzerviranje) možemo naći u vrlo malom broju. Bračko maslinovo ulje nije samo hrana i začin u kuhinji, ono je i lijek, ali i kozmetički pripravak.

Maslinovo ulje je karakteristično po specifičnoj voćnoj aromi, umjerene je gorčine, ugodnog mirisa. [35] Prilikom proizvodnje maslinovog ulja, ostatak nakon zadnjeg prešanja moguće je ekstrahirati otapalima te tako dobiveno ulje nije jestivo pa se denaturira i na tržištu upotrebljava za pripravu sapuna.[9]

Za razliku od maslinovog ulja koje je korišteno u ovom radu a koje je dobiveno iz vlastite proizvodnje, kokosovo ulje, kupljeno of tvrtke PrimaVita, je porijeklom iz Malezije. Pogodno je za kuhanje i pečenje jer je termostabilno i otporno na oksidaciju prilikom zagrijavanja. Također, koristi se i pri izradi prirodnih sapuna, krema i ostale prirodne kozmetike, za masažu te njegu kože i kose. Prema navedenoj deklaraciji ne sadrži kolesterol, hidrogenizirane masnoće, emulgatore i konzervanse, umjetne boje i arome. Iznad 24°C se topi i postaje tekuće, dok je na nižim temperaturama u krutom stanju što kod krema i sapuna otežava proces priprave.[36]

3.1. Macerati

Maceriranje predstavlja postupak potapanje neke krute tvari (npr. voća, aromatskog bilja i sl.) u tekućini (npr. u mošt,vino, rakija, ulje i sl.) radi izdvajanja željenih spojeva (npr. mirisnih sastojaka i sl.). često se koristi kao tehnološki postupak i u proizvodnji jakih alkoholnih pića na način da se uz pomoć destilata ili etilnog alkohola ekstrahiraju aromatski sastojci iz biljnih plodova, cvjetova, listova i sl. [3]

Područje srednje Dalmacije zbog svojih posebnih klimatskih i zemljišnih prilika ima vrlo povoljne uvjete za proizvodnju mnogobrojnih vrsta ljekovitog i aromatskog bilja. To se posebno odnosi na otoke Brač i Hvar na kojima postoji duga tradicija prikupljanja i

proizvodnje više značajnih vrsta ljekovitog, a osobito aromatskog bilja. Na ovim otocima postoje veliki resursi samoniklog ljekovitog i aromatskog bilja, koje raste na škrtim tlima s dugim sušnim razdobljima (nepovoljnim za poljoprivrednu proizvodnju) gdje postoji duga tradicija organiziranog otkupa i prometa ovim biljem. Sve do početka devedesetih godina otkupljivalo se godišnje oko 350 tona lista kadulje, 300 tona lovora, 100 tona ružmarina, 100 tona vriska, 15 tona cvijeta lavande i 10 tona pelina.[37]

U ovom radu macerirale su se latice divlje ruže sabrane na otoku Braču korištenjem baznih ulja (maslinovo i kokosovo) i tako obogaćeno mirisnim tvarima koristilo se kao podloga za izradu krema i sapuna.

3.2. Kreme

Kreme koje se dobivaju od ova dva bazna ulja se koriste za različite tipove kože.

- **Krema na bazi maslinovog ulja**

Specijalna svojstva i učinak:

Maslinovo ulje izuzetno bogato oleinskom kiselinom, dobar je regenerator za stanice kože.[11] Krema na bazi maslinovog ulja prilagođena je masnom tipu kože. Bogata je vitaminom E, prirodnim antioksidansom koji je osnova za održavanje zdrave kože. Vitamin E igra važnu ulogu u zaštiti od svjetla tako da sprječava slobodne radikale koji mogu oštetiti kožu. Pčelinji vosak u kremi (prirodni emulgator) posjeduje ublažavajuća, umirujuća svojstva, stvara dodatan filter na koži koji zimi štiti od vjetra i hladnoće.[16,31,32]

Nanošenjem kreme na koži, eterično ulje se apsorbira u kožu. Prolaskom kroz kožu, dolazi do razlaganja malih molekula hlapljivih spojeva koji posjeduju svojstvo da detoksiciraju, relaksiraju i regeneriraju samu kožu.[34]

- **Krema na bazi kokosovog ulja**

Specijalna svojstva i učinak:

Kokosovo ulje je samo po sebi vrlo vrijedna “namirnica” koja se koristi u njezi kože, kose i tijela. Osnovni sastojak kokosovog ulja čini laurinska kiselina koja ima snažno antibakterijsko, antimikrobno i antioksidativno djelovanje. Samo zbog svojstva laurinske kiseline, kokosovo ulje je nezamjenjivo u izradi krema. Bogata je vitaminom E koji vlaži

kožu i na taj način sprječava suhoću same kože.[4] Maslinovo ulje je prirodno bogato vitaminom E, dok kokosovo ulje ne sadržava dovoljno istog te je prilikom priprave kreme bilo potrebno dodati vitamin E koji produžuje rok trajnosti proizvoda. Krema na bazi kokosovog ulja spada u grupu bezvodnih krema. Svaki dodatak vode, u kremama na bazi kokosovog ulja, predstavlja idealnu podlogu za razvoj mikroorganizama kao što su plijesni koji kremu mogu mikrobiološki kontaminirati. Korištenje takvih krema mogu uzrokovati vrlo negativne posljedice na našoj koži .

Krema na bazi kokosovog ulja hrani kožu i čini ju elastičnijom i mekšom, a dugotrajno korištenje kreme sprječava stvaranje staračkih pjega i bora. Krema može poslužiti kao hranjivi balzam za usne.[7]

3.3. Sapuni

Hladni proces kao tradicionalni proces prenosi se iz generacije u generaciju. Bazira se na reakciji ulja ili masti sa jakom lužinom (natrijeva ili kalijeva lužina) na sobnoj temperaturi pri čemu nastaju glicerol i sapun odnosno soli masnih kiselina.

Proizvodnja sapuna hladnim postupkom bitno se razlikuje od kontinuiranog postupka koji se sve više primjenjuje u industriji: rabe se različite vrste masti ili ulja, reakcija masti ili ulja s alkalijama koja se koriste u hladnom procesu (izuzetak masti ili ulja odnosno količina ulja ili masti koja nije reagirala sa alkalijama u hladnom procesu se naziva superfatting). *Superfat* kroz proces dobivanja sapuna može se definirati kao “popust lužine” u kojem se upotrebljava manje alkalija nego što je potrebno umjesto dodavanja ekstra količine masti ili ulja.

Sapuni s ekstra dodanom količinom masti ili ulja zdraviji su za stanice kože za razliku od sapuna u kojima nije dodan suvišak masti.

U hladnom postupku dobivanja sapuna, glicerol koji ostaje u sapunu djeluje poput agensa koji vlaži stanice kože i čini sapun mekanijim. [28]

U poglavljima 2.5.1. i 2.5.2. objašnjen je postupak rada u procesu dobivanja sapuna “hladnim” postupkom.

Tablica 10. Usporedba „hladnog“ i kontinuiranog procesa [6,29,30]

Hladni proces	Kontinuirani proces
Nema mogućnosti mijenjanja omjera količine ulja i lužine (u većini slučajeva ulje se dodaje u suvišku)	Kontrola koncentracije sapuna Mogućnost mijenjanja omjera količine ulja i lužine
Koriste se prirodna ulja i masti	Koriste se rafinirana ulja (udio slobodnih masnih kiselina veći je od dopuštenog za pojedina ulja)
Glicerol ostaje u sapunu kao sastojak	Separacija sapuna, lužine i glicerola
Bez obzira na tip ulja, dobivaju se mekši sapuni Fizički rad	Jednostavno automatsko upravljanje procesom
Proces je jednostavniji, zahtijeva manji utrošak energije, treba postići ujednačenost temperatura ulja i sapuna prije saponifikacije	Skuplja oprema, veći utrošak energije, smanjenje troškova radne snage
Sapuni su izrazito bijele boje, mogu se proizvesti specijalne vrste sapuna	Dobiju se visokovrijedni sapuni s niskom koncentracijom masti ili ulja, Kopleksan proces izdvajanja glicerola koji zahtijeva vještinu i skuplju opremu, rekuperacija glicerola-prodaja na velike količine
Nakon završetka procesa sapuni se skladište 3-6 tjedana na prozračnom mjestu	Nakon završene saponifikacije, sapuni su spremni za pakiranje i prodaju

Maslinovo, kokosovo ili suncokretovo ulje za izradu sapuna?

Cijena proizvodnje i svojstva pojedinog sapuna uvelike ovisi o prirodi i svojstvima različitih ulja koje su korištene u proizvodnji.[10]

Najpogodnija ulja za proizvodnju sapuna su ona koja sadrže zasićene masne kiseline s 12 do 18 ugljikovih atoma u lancu.[31]

Tablica 11. Usporedba ulja [9, 32]

	Maslinovo ulje	Kokosovo ulje	Suncokretovo ulje
Tvrdoća	3	20	
Nezasićene MK **Jednostruko nezasićene MK** **Višestruko nezasićene MK**	oleinska (63-81%) α-linolenska (5-15%)	oleinska (4-11%) α-linolenska (1-2%)	oleinska (16-19%) α-linolenska (68-70%)
Zasićene MK	palmitinska 87-14%) stearinska (3-5%)	miristinska (15-23%) palmitinska (6-11%) stearinska 81-4%) kaprinska (6%) laurinska (39-54%)	palmitinska (7%) stearinska (4-5%)

Tvrdoća sapuna uglavnom ovisi o stupnju nezasićenosti masti, dok topljivost uz stupanj nezasićenosti masti ovisi i o srednjoj molekulskoj masi masti.[9]

Kao što se vidi iz priložene tablice 11, sapuni od maslinovog ulja su male tvrdoće zbog visokog postotka nezasićenih masnih kiselina (oleinska i linolenska) te se za proizvodnju sapuna maslinovo ulje kombinira s drugim uljima (kokosovo ulje) koji posjeduju određeni postotak zasićenih masnih kiselina.[9,31]

Pod nazivom marsejski sapun koji se isključivo radi od maslinovog ulja (u rijetkim slučajevima od smjesa ulja koja su po sastavu masnih kiselina slična maslinovom ulju) često su traženi pod nazivom sapun za djecu ili medicinski sapun. Blagost marsejskog sapuna može zahvaliti svojstvu da ne posjeduje masne kiseline srednje molekulske mase. Mala količina linolne ili linolenske kiseline omogućava izrazitu otpornost na oksidaciju.[9]

Sapuni koji se dobiju od 100% maslinovog ulja su vrlo su mekani, hranjivi, vrlo su skliski, ne pjene i slabije čiste. Za stariju i osjetljiviju kožu preporučuje se uporaba sapuna s visokim udjelom maslinovog ulja (oko 60%).[15]

Kokosovo ulje posjeduje visoki sadržaj zasićenih masnih kiselina niske molekulske mase i čini ga vrlo pogodnim za izradu sapuna u kombinaciji s ostalim uljima. Sapuni koji sadrže kaprinsku i laurinsku kiselinu podložni su iritacijama i različitim ozljedama kože.[9]

Sapuni na bazi kokosovog ulja su čvrsti i bijele boje, dobro pjene i čiste. Sapuni na bazi 100% kokosovog ulja mogu izazvati suhoću kože u slučaju da se koristi „superfat“ manji od 10%.[15]

Troškovi proizvodnje sapuna djelomično obuhvaćaju cijenu koštanja pojedinih baznih ulja, količinu NaOH, količinu eteričnog ulje i destilirane vode.

Tablica 12. Procjena proizvodnih troškova prilikom izrade sapuna "hladnim postupkom" (autor: Katarina Cvjetković)

Materijal	Maslinovo ulje	Kokosovo ulje	Suncokretovo ulje
NaOH (1kg)	43,98 kn	43,98 kn	43,98 kn
Destilirana voda (1L)	5,99 kn	5,99 kn	5,99 kn
Eterično ulje (10 mL)	36,80 kn	36,80 kn	36,80 kn
Bazno ulje (1 L)	**70,00 kn**	**33,98 kn**	**8,99 kn**
Ukupni trošak materijala	156,77 kn	120,75 kn	95,76 kn

Zbog niske cijene, suncokretovo ulje se kombinira sa kokosovim uljem ili kao zamjena za maslinovo ulje. Suncokretovo ulje je otporno na oksidaciju, zbog dostatnog udjela vitamina E.

Sapun na bazi suncokretovog ulja je mekan, dobro pjeni i stvara svileni osjećaj na koži.[15]

Tablica 13. Procjena ukupnog troška materijala i troška proizvodnje pojedinog sapuna "hladnim postupkom" (autor: Katarina Cvjetković)

Materijal	Maslinovo ulje		Kokosovo ulje	
	Upotrebljena masa	**Cijena**	**Upotrebljena masa**	**Cijena**
NaOH	51 g	2,24 kn	59,19 g	2,60 kn
Destilirana voda	131 g	0,79 kn	115,5 g	0,69 kn
Eterično ulje	2 mL	7,36 kn	2 mL	7,36 kn
Bazno ulje	400 mL	28 kn	350 mL	11,89 kn
Ukupni troškovi (kn)		**38,39 kn**		**22,54 kn**
Ukupna količina sapuna	**461 g**		**417 g**	
Trošak materijala za pripravu jednog sapuna		**5,82 kn/ 70 g sapuna**		**3,77 kn/ 70 g sapuna**

Ukupni troškovi materijala za izradu sapuna (461 g) na bazi maslinovog ulja iznosi 38,39 kn, dok trošak materijala za pripravu jednog sapuna mase 70 g iznosi 5,82 kn.

Ukupni troškovi materijala za izradu sapuna (417 g) na bazi kokosovog ulja iznosi 22,54 kn, dok trošak materijala za pripravu jednog sapuna mase 70 g iznosi 3,77 kn.

4. ZAKLJUČAK

U svrhu dobivanja krema i sapuna pripravljeni su macerati od latica *Rosa canina* (divlja ruža) u maslinovom i kokosovom ulju. Mirisni sastojci prisutni u laticama ruže kao što su terpenski alkoholi geraniol i citronelol posjeduju antiseptično, antibakterijsko, antivirusno i germicidno djelovanje te doprinose biološkim svojstvima kozmetičkih pripravaka. Maslinovo ulje je dostupno iz vlastite proizvodnje dobiveno od maslina sabranih na otoku Braču, dok je kokosovo ulje komercijalno pribavljeno.

Krema na bazi maslinovog ulja spada u emulgirajuće kreme tipa voda/ulje (V/U). Pčelinji vosak kao prirodni emulgator dodaje se u kremu u svrhu povezivanja masnoće i vode. Krema na bazi kokosovog ulja spada u bezvodne kreme te se u isti ne dodaje pčelinji vosak. Kako je maslinovo ulje izuzetno bogato vitaminom E isti nije potrebno dodavati prilikom priprave kreme, dok se kod kokosovog ulja zbog nedostatne količine on dodaje u svrhu stabilnosti i produženje roka trajnosti proizvoda.

Maslinovo ulje je poznato vrlo vrijedno i djelotvorno ulje, ali njegova cijena na tržištu je poprilično visoka. Prilikom proizvodnje maslinovog ulja, ostatak nakon zadnjeg prešanja moguće je ekstrahirati otapalima te tako dobiveno ulje nije jestivo pa se denaturira i na tržištu upotrebljava za pripravu sapuna. Kod priprave sapuna u procesu saponifikacije se koristi lužina. Poznato je da pH sapuna koji se koriste za njegu kože mora biti u rasponu od 7 do 9,5. Sapuni dobiveni hladnim postupkom u kućnoj radinosti pokazali su povišenu vrijednost u odnosu na istu. tj. pH od 10 do 10,5 te stoga nisu prihvatljivi s navedenog aspekta. U svrhu smanjenja pH vrijednosti mogu se koristiti otopine različitih organskih kiselina poput limunske i octene kiseline. Istraživanja su pokazala da su prirodni sapuni zdraviji, jer koža bolje prihvaća višu pH vrijednost uz prirodne sastojke, nego neutralne sapune bogate sintetičkim dodacima.

Sapuni od maslinovog ulja su male tvrdoće (oko 3) zbog visokog postotka nezasićenih masnih kiselina (oleinska i linolenska) te se za proizvodnju sapuna maslinovo ulje kombinira s drugim uljima (kokosovo ulje, tvrdoća oko 20) koji posjeduju određeni postotak zasićenih masnih kiselina. Za razliku od maslinovog ulja, 100% kokosovo ulje bez mirisa može se pronaći po nižoj cijeni koja je prihvatljiva za izradu sapuna i krema.

Suncokretovo ulje sadrži dostatnu količinu vitamina E, cijena u odnosu na maslinovo ulje je čak 8 puta manja te je time pogodno kao zamjena za isto.

Tradicija proizvodnje maslinovog ulja na otoku Braču, sirovine koje su dostupne u obliku samoniklog aromatskog bilja kao što su kadulja, lovor, ružmarin, vrisak, lavanda, smilje, pelin i sl. uz financijsku potporu i malo truda, mogu biti osnova dobivanja prirodne kozmetike i biti osnova uspona obiteljsko-poljoprivrednog gospodarstva (OPG).

5. LITERATURA

1. www.hpd.hr/priroda/preview/Bugarska_dolina_ruza.pdf, 20.10.2016., 11:16
2. Mikošić K., *Razmnožavanje pasje ruže(Rosa canina* L.*)*, diplomski rad, Zageb, siječanj 2011.
3. www.vinopedia.hr/wiki/index.php?title=maceracija, 20.10.2016., 12:13
4. Marques M., Rytting h. i dr., Topical and Transdermal Drug Products, *Pharmacopeial Forum*, *35(3)*, 2009
5. Langley C.A., Belcher D., Pharmaceutical Compounding and Dispensing, Pharmaceutical Press, 2008, London, UK
6. Donkor P., *Small-scale soapmaking:A handbook*, Intermediate Technology Publications, London, UK, 1986
7. www.alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/macerati, 21.10.2016., 17:23
8. www.oshadhi.hr/Biljna_ulja_u_aromaterapiji.pdf, 21.10.2016., 21:31
9. Swern D., *Industrijski proizvodi ulja i masti po Bailey-ju*, Nakladni zavod Znanje, Zagreb 1972.
10. http://www.zsd.hr/nocnjak_2014.html, 21.10.2016., 18:05
11. Klarić I., *Tehnološki procesi organske industrije*, interna skripta, Sveučilište u Splitu, Split, siječanj 2008
12. Žanetić M., Gugić M., *Zdravstvene vrijednosti maslinovog ulja*, Pomologia Croatica, 12(2), 2006
13. www.plantagea.hr/aromaterapija/biljna-ulja-2/kontrola-kvalitete-biljnih-ulja-2/, 22.10.2016., 10:12
14. Ozmec N., *Kokosovo ulje*, Planetopija, Zagreb, 2014.
15. www.naturala.hr › Zdravlje › Fitoterapija i aromaterapija, 23.10.2016., 21:32
16. http://summerbeemeadow.com/content/properties-soapmaking-oils, 24.10.2016., 13:13
17. Đulović A., *Usporedba dviju metoda za određivanje inhibicijske sposobnosti na kolinesteraze*, Kemijsko-tehnološki fakultet, diplomski rad, Split, 2014.
18. Gunther E., *The Essential oils, D.Van Nostrand Company Inc.,* 1952., Vol.5

19. cdn1.hubspot.com/.../rose_valentine_ebook_1-31-13v2.pdf, 25.10.2016., 17:30
20. www.cir-safety.org/.../safety-assessment-rosa-canina-derived-ingr., 26.10.2016., 17:50
21. Javed Naquvi, K., Ansari S.H., Ali M., Najmi A.K., *Volatile oil composition of Rosa damascene Mill. (Rosaceae*), *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 2(5),* 2014
22. Čajkovac M., Kozmetologija*,* Naklada Slap, Zagreb, 2000.
23. Lovrić I., Zeleni alati: Prirodna kozmetika iz vlastite kuhinje, Zelena mreža aktivističkih grupa, Vukomerić, 2013.
24. http://facweb.northseattle.edu/jpatterson/pdf/chem252p/252Preparation%20of%20%20Soap10.pdf, 27.10.2016, 13:42
25. https://www.brambleberry.com/, 27.10.2016., 14:12
26. http://nzic.org.nz/ChemProcesses/detergents/11A.pdf, 3.11.2016., 17:14
27. prirodna.hr/stranice/ljepota/prirodne-kreme/Krema-za-suhu-i-ispucanu-kozu, 12.11.2016., 15:20
28. atma.hr › Stil › Ljepota, 13.11.2016., 16:40
29. dept.ru.ac.bd/achem/images/all_docs/m_s_islam/2nd_year/Soap_Preparation.pdf, 15.11.2016., 20:03
30. www.twosistersnaturalsoap.com/Soapmaking_Processes_-_Advantages__Disadvantages.pdf, 16.11.2016., 17:45
31. http://www.innoleague.com/SSP%20Pumps%20in%20the%20Soap%20&%20Detergents%20Industry.pdf, 16.11.2016., 19:16
32. Gašparović Đ., *Studija izvodljivosti za proizvodnju kameline (Camelina sativa L.) i razvijanje proizvoda na bazi kameline*, završni rad, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2016
33. lpi.oregonstate.edu/mic/vitamins/vitamin-E, 20.11.2016., 10.21
34. Anchisi C., MeloniI M. C., Maccioni A.M., Chitosan beads loaded with essential oils in cosmetic formulations, *International Journal of Cosmetic Science,* 2006, *12(2)*
35. http://www.agroturizambrac.com/index.php?option=com_content&view=article&id53&Itemid=111&lang=hr

36. http://advent.hr/kokosovo-ulje-bez-mirisa-1l-proizvod-408/
37. http://arhiv.slobodnadalmacija.hr/20040721/vrt02.asp