

Proizvodnja i stabilizacija ulja koštica grožđa sorte Graševina

Sadržaj

Postupkom hladnog prešanja koštica grožđa proizvodi se jestivo ulje visoke nutritivne vrijednosti. U ovom radu istraživana je utjecaj vlage koštica grožđa, procesni parametri prešanja i dodatak antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Graševina. Prešanje koštica grožđa provedeno je s pužnom prešom. Ispitivani procesni parametri prešanja su: nastavak za izlaz pogače, temperatura grijača glave preše i brzina pužnice. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja te utjecaj dodatka antioksidansa provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina i eterično ulje primorskog vrujeska (rtanjski čaj). Rezultat oksidacije ulja izražen je peroksidnim brojem. Rezultati ispitivanja pokazuju da udio vlage u košticama grožđa kao i procesni parametri prešanja utječu na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Ekstrakt ružmarina efikasnije štiti ulje koštica grožđa sorte Graševina od oksidacijskog kvarenja.

Ključne riječi: hladno prešanje, ulje koštica grožđa, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Uvod

Od ukupno proizvedene količine grožđa u svijetu, dio se potroši (oko 25 %) u svježem stanju, najveći dio grožđa (oko 65 %) preradi se u vino, a tek 10 % grožđa se upotrijebi za proizvodnju sušenog grožđa, sokova, marmelada, ulja od koštica, etanola te izolaciju antocijana i aroma (Mirošević i sur., 2008.). U procesu proizvodnje vina kod prerade grožđa zaostaje velika količina komine (nusproizvod) čije nepropisno odlaganje predstavlja rizik za okoliš kao površinska i dubinska zagađenja stoga njihovo zbrinjavanje predstavlja vinarima dodatno ekonomsko opterećenje. Zato se sve više traže rješenja o kvalitetnom korištenju takvog otpada radi dodatnog porasta ekonomičnosti proizvodnje, stvaranja dodatne vrijednosti kroz razvoj novih proizvoda i da bi se smanjila količina otpada ove vrste (Baydar i Akkurt, 2001.). Prerada vinske komine usmjerava se u pravcu separacije koštica (20-30 %) te dobivanja biološki aktivnih sastojaka iz ljuske i pogače nastale prešanjem koštica. Izdvojene koštrice grožđa mogu se koristiti u ishrani životinja kao proteinski dodatci, u prehrani ljudi, proizvodnji visokovrijednog ulja, dobivanju biognojiva te biomasa za dobivanje energije. Dimić (2005.) ukazuje da je za košticu grožđa karakterističan vrlo visok udio ljuske (75 %),

1 prof. dr. sc. **Tihomir Moslavac**, prof. dr. sc. **Ivana Flanjak** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

2 **Martina Šaravanja**, mag. ing. Poljoprivredna zadruga TRS, Ivana Gundulića 18, 32236 Ilok, Hrvatska
Autor za korespondenciju: tihomir.moslavac@ptfos.hr

a udio jezgre 25 %. Udio ulja u koštici grožđa kao i sastav masnih kiselina varira ovisno od sorte grožđa, stupnja zrelosti, tla, klime i drugih čimbenika (Crews i sur., 2005.). Udio ulja u koštici europskih sorti grožđa iznosi 12-18 %, a domaćih oko 13 % (Domokos i Kiss, 2002.). U ulju dominira esencijalna omega-6 linolna masna kiselina (58-78 %), zatim oleinska kiselina (3-15 %) uz manji udio zasićenih masnih kiselina (oko 10 %) te vitamina E čija uporaba pridonosi povećanju kvalitete života potrošačima (Passos, 2008.; Lutterodt i sur., 2011.; Wen i sur., 2016.). Ulje je zelenkaste do zlatno-žute boje, ima ugodna senzorska svojstva, slična maslinovom ulju, ali slabije izražena. Koštice imaju potencijal za proizvodnju visokokvalitetnog jestivog ulja, naročito hladno prešanog ulja koje blagotvorno djeluje na ljudski organizam jer su sačuvane biološki aktivne komponente, naročito antioksidansi prisutni u koštici. Nakon prešanja koštica grožđa zaostaje pogača iz koje se izdvajaju biološki aktivni sastojci raznim postupcima ekstrakcije (Gokturk Baydar i sur., 2007.). Mogućnost primjene ovog ulja je u prehrambene, kozmetičke i mehaničke svrhe (podmazivanje uređaja). Kod dietetske prehrane uz malo masnoća utjecajem ulja koštice grožđa rizik srčanih bolesti smanjuje se za 41-55 %, dovodi do porasta nivoa HDL (dobar kolesterol) uz smanjenje LDL (loš kolesterol) (Dimić, 2005.). Hladno prešana jestiva biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem bez dovođenja topline. Stabilizacija ovog ulja uspješno se postiže dodatkom antioksidanasa koji ga štite od oksidacijskog kvarenja. Jestiva biljna ulja vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama što rezultira njihovim kvarenjem. Autooksidacija je najčešća vrsta kvarenja ulja, a može nastupiti brže ili sporije ovisno od procesa proizvodnje, sastava ulja, uvjeta skladištenja, prisutnosti sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju ovu reakciju (Martin-Polvillo, 2004.). Tijekom oksidacijskog kvarenja dolazi do stvaranja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja (Gray, 1978.; Rovellini, 1997.). Nastali produkti u malim količinama daju neugodan miris čime narušavaju senzorska svojstva ulja (Broadbent i Pike, 2003.). Poznavanje održivosti ili stabilnosti biljnih ulja je važno kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se mogu sačuvati od izraženije oksidacije te za određivanje vremenskog roka njihove upotrebe. Frega i sur. (1999.) u istraživanju utvrđuju da slobodne masne kiseline u biljnom ulju djeluju kao prooksidansi, ubrzavaju oksidacijsko kvarenje te kod većeg udjela smanjuju održivost ulja. Danas se primjenjuju razne metode za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja temeljene na ubrzanoj oksidaciji: Oven test, AOM test i Rancimat test (Shahidi, 2005.; Suja, 2004.; Abramović, 2006.; Farhoosh, 2008.). Stabilnost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa koji usporavaju proces oksidacijskog kvarenja. Poznati su sintetski i prirodni antioksidansi koji imaju primjenu za stabilizaciju ulja radi povećanja otpornosti prema oksidaciji (Alavi i Golmakani, 2017.; Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill, 2008.). U zadnje vrijeme sve se više istražuju razni biljni materijali koji sadrže bioaktivne sastojke (fenolni spojevi) te pokazuju značajno antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije biljnih ulja (Zunin i sur., 2010.; Berra, 2006.; Velasco i Do-barganes, 2002.; Bandoniene, 2000.). Hladno prešana ulja mogu se stabilizirati primjenom ekstrakta raznih biljaka (ružmarina, zelenog čaja, kadulje, origana i dr.) u svrhu zaštite od oksidacijskog kvarenja (Taghvaei i Jafari, 2013.; Pan, 2007.; Ahn, 2008.). Erkan i sur. (2008.) u svom radu istraživali su antioksidacijsku aktivnost ekstrakta ružmarina i drugih spojeva na stabilizaciju jestivih ulja. Gramza i sur. (2006.) izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao indukcijski period, pokazuje etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost butil hidroksitoluena (BHT) i ekstrakta crnog čaja u suncokretovom ulju. Hraš i sur. (2000.) istraživali su i utvrdili antioksidacijski i sinergistički utjecaj ekstrakta ružmarina i alfa tokoferola kod stabilizacije suncokretovog ulja.

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati utjecaj udjela vlage i procesnih parametara prešanja koštica grožđa sorte Graševina na iskorištenje hladno prešanog ulja. Također je ispitan utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Graševina.

Materijal i metode

Za ispitivanje utjecaja parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja korištene su koštice grožđa sorte Graševina dobivene iz Poljoprivredne zadruge TRS, Ilok. Koštice grožđa su oprane i osušene na udjel vlage 6,90 %, 8,76 % i 12,22 %. Proces hladnog prešanja koštica grožđa proveden je s kontinuiranom pužnom prešom (snaga elektromotora 1,1 kW). Ispitivanje utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa (0,2 %) na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštice grožđa provedeno je s ekstraktom ružmarina (tip OxyLess®CS), ekstraktom zelenog čaja i eteričnim uljem primorskog vrijeska (rtanjskog čaja).

Oxy´Less CS je proizveden u firmi Naturex (Francuska), ekstrakt je dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L. Specifikacija ekstrakta ružmarina Oxy´Less CS: udio karnosolne kiseloina 18-22 %, zaštitni faktor > 12, suha tvar ekstrakta 92-98 %.

Ekstrakt zelenoga čaja proizveden je iz lišća biljke *Camellia sinesis* L. Udjel epigalokatehin galata (EGCG) je veći od 45 %, udjel ukupnih polifenola veći je od 98 %, udjel kofeina manji je od 0,5 %, udjel katehina veći je od 80 %.

Eterično ulje primorskog vrijeska je dobiveno parnom destilacijom cvjetnih vrhova primorskog vrijeska (rtanjskog čaja) (Satureja Montana). Proizvedeno je od strane Instituta za ratarstvo i povrtlarstvo, Novi Sad, Srbija.

Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja

Na ispitivanom hladno prešanom ulju koštice grožđa sorte Graševina određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća primjenom standardnih metoda te parametri za identifikaciju ulja: jodni broj i saponifikacijski broj.

Slobodne masne kiseline

Slobodne masne kiseline (SMK) u ulju određene su standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida. Rezultat je prikazan kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina izražen kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V \cdot c \cdot M / 10 \cdot m$$

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL);

c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, c(NaOH) = 0,1 mol/L;

M = molekulska masa oleinske kiseline, M = 282 g/mol;

m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

Peroksidni broj

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja jestivih biljnih ulja. Za njegovo određivanje najviše se koristi metoda ispitivanja primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ulja određen je standardnom metodom (ISO

3960:2007). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja. Vrijednost se izračunava prema jednadžbi:

$$Pbr = (V1 - V0) \cdot 5 / m \quad (\text{mmol O}_2 / \text{kg})$$

V1 = volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju uzorka ulja (mL);

V0 = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

m = masa uzorka ulja (g).

Udio vlage

Za određivanje udjela vlage u hladno prešanom ulju koštica grožđa korištena je standardna metoda ISO 662:1992. Udio vlage izračunava se prema izrazu:

$$\text{Udio vode} = \frac{m1 - m2}{m1 - m0} \times 100$$

m0 – masa staklene posudice (g);

m1 – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g) i

m2 – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

Udio netopljivih nečistoća

Za određivanje netopljivih nečistoća u ulju korištena je standardna metoda ISO 663:1992.

Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema izrazu:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m2 - m1}{m0} \times 100$$

m0 – masa uzorka (g);

m1 – masa osušenog lijevka;

m2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

Jodni broj

Određivanjem jodnog broja ukazuje se na nezasićenost ulja ili masti. Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koja se veže na 100 g ulja ili masti.

Jodni broj se određuje prema formuli:

$$\text{Jodni broj} = \frac{(V0 - V1) \cdot 0,01269}{c} \quad (\text{g} / 100 \text{ g})$$

V0 = volumen utrošene 0,1 M otopine natrij – tiosulfata za titraciju slijepe probe (mL);

V1 = volumen utrošene 0,1 M otopine natrij – tiosulfata za titraciju uzorka (mL);

c = masa ispitivanog uzorka (g).

Saponifikacijski broj

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti.

Saponifikacijski broj se određuje prema formuli:

$$\text{Saponifikacijski broj} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 2,81}{m} \text{ (mg KOH/g ulja)}$$

V_0 = volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju slijepa probe (mL);

V_1 = volumen 0,5 M otopine HCl utrošen za titraciju uzorka (mL);

m = masa uzorka (g);

1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Oksidacijsko kvarenje je najčešća vrsta kvarenja jestivih biljnih ulja. Poznavanje oksidacijske stabilnosti (održivosti) biljnih ulja važno je kako bi se unaprijed odredio vremenski period za koji se mogu sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja, bez značajnih promjena kvalitete. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Graševina provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom (Oven test) kod konstantne temperature 63 °C tijekom 4 dana (96 sati) praćenjem peroksidnog broja (Pbr) svakih 24 sata.

Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti

U čašice se izvaže određena količina pojedinačnog prirodnog antioksidansa u udjelu 0,2 % te se izvaže 50 g ulja, promiješa se staklenim štapićem i uz miješenje 10 minuta zagrijava na temperaturi 70 °C. Nakon toga uzorak se hladi na sobnu temperaturu, pokriva satnim stakalcem i stavlja u termostat (Binder) kod konstantne temperature 63 oC čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja koštica grožđa sa i bez dodanog antioksidansa.

Rezultati i rasprava

Utjecaj parametara prešanja

Prije postupka prešanja koštice grožđa sorte Graševina određen je udio ulja u njima i njegova vrijednost je iznosila 12,46 %, a udio vode je 6,90 %, 8,76 % i 12,22 %. Rezultati ispitivanja utjecaja parametara prešanja (broj okretaja pužnice/min u pužnoj preši) koštice grožđa i udjela vlage koštice ove sorte bijelog grožđa na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja prikazani su u tablici 1. Prešanje je provedeno na masi uzorka koštice 0,5 kg. U tablici su vidljivi rezultati utjecaja brzine pužnice (60 i 40 o/min) tijekom prešanja, na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja kod procesnih parametara prešanja: nastavak za izlaz pogače (N = 10 mm), temperatura grijača glave preše (T = 80 oC).

Tablica 1. Utjecaj procesnih parametara prešanja i vlage koštice grožđa sorte Graševina na proizvodnju sirovog ulja, hladno prešanog ulja (finalnog) i pogače

Table 1. Influence of process parameters of pressing and moisture content of Graševina grape seeds on the production of crude oil, cold-pressed oil (final) and cake

Parametri prešanja				Sirovo i hladno prešano ulje		Pogača		
N (mm)	T (°C)	F (o/min)	Vlaga koštice (%)	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen finalnog ulja (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)
10	80	60	6,90	43,5	32	435,55	6,15	5,76
10	80	60	8,76	47	34	437,74	4,54	5,63
10	80	40	12,22	35	26	449,30	6,76	9,23
10	80	60	12,22	33	23	443,12	6,59	9,29

Koštice grožđa (0,5 kg) su prešane s istim nastavkom za izlaz pogače (N = 10 mm), pri istoj temperaturi grijača glave preše (T = 80 °C), ali s različitim brzinom pužnice (60 i 40 o/min) i različitim udjelom vlage u košticama grožđa. Prešanjem koštice grožđa kod vlažnosti 6,90 % i F = 60 o/min, T = 80 oC, dobiveno je 43,5 mL sirovog ulja, a nakon dva tjedna sedimentacije i vakuumske filtracije dobiveno je 32 mL finalnog hladno prešanog ulja. U pogači je udio zaostalog ulja 6,15 %. Prešanjem koštice grožđa s većom vlagom 8,76 % (F = 60 o/min, T = 80 oC), proizveden je veći volumen sirovog ulja 47 mL, kao i veći volumen finalnog ulja 34 mL u odnosu na ulje dobiveno prešanje kod vlage 6,90 %. Također je zapažen u pogači i manji udio zaostalog ulja 4,54 %. Prešanjem koštica grožđa s još većim udjelom vlage 12,22 % (F = 60 o/min, T = 80 oC), dobiveno je najmanje sirovog ulja 33 mL i najmanje finalnog ulja 23 mL, a zaostalo ulje u pogači ima najveći udio 6,59 %. Međutim, prešanjem kod uvjeta manje brzine pužnice F = 40 o/min (N = 10 mm, T = 80 oC), volumen proizvedenog sirovog ulja je nešto veći 35 mL, a nakon taloženja i vakuum filtracije malo je veći volumen finalnog ulja 26 mL. U ovom se slučaju pri nižoj brzini pužnice (40 o/min) postiže veći volumen sirovog i finalnog ulja nego na 60 o/min. U ovom dijelu istraživanja možemo zaključiti da kod prešanja ove sorte grožđa udio vlage i brzina pužnice utječu na iskorištenje proizvedenog hladno prešanog ulja.

Parametri kvalitete ulja

Osnovni parametri kvalitete (kemijske karakteristike) hladno prešanog ulja koštica grožđa: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vode i udio netopljivih nečistoća kao i parametri za identifikaciju ulja jodni broj i saponifikacijski broj prikazani su u tablici 2. Proizvedeno hladno prešano ulje iz koštica grožđa sorte Graševina sakuplja se u jedan uzorak i određuju se kemijske karakteristike ulja, čije su vrijednosti prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Kemijske karakteristike hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Graševina
Table 2. Chemical characteristics of cold-pressed grape seed oil of the Graševina variety

Parametar kvalitete/ Quality parameter	Vrijednost/Value
Voda/Water (%)	0,25
Netopljive nečistoće/ Insoluble impurities (%)	0,18
Slobodne masne kiseline (SMK)/ Free fatty acids (% oleinske kiseline)	0,92
Peroksidni broj (Pbr)/ Peroxide value (mmol O ₂ /kg)	6,64
Jodni broj/ Iodine number (g I ₂ /100g ulja)	137,57
Saponifikacijski broj/ Saponification number (mg KOH/g ulja)	189,70

Prema dobivenim rezultatima proizvedeno ulje je dobre kvalitete, odnosno dobivene vrijednosti su u granicama propisanim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Vrijednost netopljivih nečistoća nešto je veća od propisane vrijednosti (max. 0,05 %) prema Pravilniku, a to se može popraviti produženim taloženjem (sedimentacijom) sirovog ulja i naknadnom filtracijom.

Oksidacijska stabilnost

U tablici 3 prikazana je oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja dobivenog od sorte grožđa Graševina te utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa (0,2 %) na stabilizaciju ulja.

Tablica 3. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Graševina sa i bez 0,2 % dodatka antioksidansa, utvrđena Schaal Oven testom (63 oC, tijekom 4 dana).

Table 3. Oxidation stability of cold-pressed grape seed oil of the Graševina variety with and without 0.2% antioxidant addition, determined by the Schaal Oven test (63 oC, during 4 days).

Uzorci	Pbr/PV (mmol O ₂ /kg)				
	0. dan	1. dan	2. dan	3. dan	4. dan/ day
Ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak)/ Oil without added antioxidants (control sample)	6,64	8,50	14,70	20,20	41,58
Eterično ulje primorskog vrijeska/ Essential oil of winter savory(0,2 %)		8,00	15,53	22,06	32,84
Ekstrakt zelenog čaja / Green tea extract (0,2 %)		7,50	12,14	18,63	27,00
Ekstrakt ružmarina/ Rosemary Extract (0,2 %) (Oxy'Less CS)		5,05	5,94	7,50	8,09

Pbr - peroksidni broj/PV peroxide value

Ulje koštice grožđa bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak) ima povišene vrijednosti Pbr tijekom ispitivanja i to je normalno jer nema dodatnu zaštitu od oksidacijskog kvarenja. Vrijednost Pbr ulja nakon četvrtog dana testa iznosila je 41,58 mmol O₂/kg, što je znatno povećanje od početne vrijednosti. Uz dodatak 0,2 % eteričnog ulja primorskog vrijeska (rtanjskog čaja) kao prirodnog antioksidansa, vrijednost Pbr prvog dana testa nije značajno smanjena u odnosu na ulje bez dodatka antioksidansa. U narednom periodu testa, naročito nakon 4 dana testa vrijednost Pbr je manja (32,84 mmol O₂/kg) u odnosu na kontrolni uzorak ulja, što znači da eterično ulje primorskog vrijeska štiti ulje od oksidacijskog kvarenja. Dodatak 0,2 % ekstrakta zelenog čaja, prema rezultatima u tablici 3 pokazuje određenu razinu zaštite ulja koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja. Vrijednost Pbr nakon 4 dana testa niža je od Pbr čistog ulja bez dodanog antioksidansa. Nakon prvog dana ispitivanja vrijednost Pbr s dodatkom ekstrakta zelenog čaja malo je viša od početne vrijednosti Pbr i iznosi 7,50 mmol O₂/kg, dok je nakon četvrtog dana ispitivanja Pbr 27 mmol O₂/kg. Primjena prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (0,2 %), tip Oxy`Less CS, pokazala se najbolja u zaštiti ovog ulja koštica grožđa sorte Graševina od oksidacijskog kvarenja, dakle efikasno se provela stabilizacija ovog ulja. Iz rezultata u tablici primjećuju se niske vrijednosti Pbr tijekom ispitanih dana, a nakon posljednjeg 4 dana testa vrijednost Pbr je 8,09 mmol O₂/kg, što je vrlo mali porast u odnosu na Pbr kontrolnog ulja (bez dodatka antioksidansa). Dakle, dodatak ovog prirodnog antioksidansa pokazuje veliku učinkovitost kod stabilizacije ovog, veća je otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju, što je vidljivo i na slici 1.



Slika 1. Oksidacijska stabilnost ulja koštica grožđa sa i bez dodatka antioksidansa određena Oven testom nakon 4 dana. / **Figure 1.** Oxidation stability of grape seed oil with and without the addition of antioxidant determined by the Oven test after 4 days.

Zaključak

Prešanjem koštica grožđa sorte Graševina kod udjela vlage 8,76 % dobiven je veći volumen sirovog ulja i hladno prešanog ulja, a manji udio zaostalog ulja u pogači u odnosu na udio vlage 6,90 % i 12,22 %. Na nižoj brzini pužnice (40 o/min) dobiva se veći volumen sirovog i hladno prešanog ulja u odnosu na 60 o/min. Hladno prešano ulje koštica grožđa sorte Graševina je dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Dodatkom pojedinog prirodnog antioksidansa u hladno prešano ulje koštica grožđa postiže se zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) postiže veću efikasnost zaštite ulja koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja, veća je otpornost prema oksidaciji u odnosu na primjenu drugih ispitivanih prirodnih antioksidanasa. Primjena ekstrakta zelenog čaja uspješno stabilizira ovo ulje od oksidacije te pokazuje bolju antioksidacijsku aktivnost u zaštiti ulja koštica grožđa u odnosu na eterično ulje primorskog vrijeska.

Literatura

- Abramović, H., Abram, H. (2006)** Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Acta agriculturae Slovenica*, 87 (2), 255-261.
- Ahn, J.-H., Kim, Y.-P., Seo, E.-M., Choi, Y.-K., Kim, H.-S. (2008)** Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering*, 84, 327-334.
- Alavi, N., Golmakani, M.T. (2017)** Improving oxidative stability of olive oil: Incorporation of *Spirulina* and evaluation of its synergism with citric acid. *Grasas Y Aceites*, 68 (1), 1-11.
- Baydar, N.G., Akkur, M. (2001.)** Oil content and oil quality properties of some grape seeds, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 163-168.
- Bandoniene, D., Pukalskas, A., Venskutonis, P.R. and Gruzdienė (2000)** Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Res. Int.*, 33, 785-791.
- Berra, D., Lahiri, D., Nag, A. (2006)** Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidant. *J. Food Eng.*, 74, 542-545.
- Broadbent, C.J., Pike, O.A. (2003)** Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 59-63.
- Crews, D. E. (2005.)** *Evolutionary perspectives on human longevity and frailty*, Springer-Verlag, 57-65.
- Dimić, E. (2005)** Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Domokos, J., Kiss, B. (2002.)** Néhány szempont a szőlőfeldolgozás melléktermékeinek hasznosításához, *Olaj Szappan Kozmetika*, 51, 113-115.
- Erkan, N., Ayranci, G., Ayranci, E. (2008)** Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chem.*, 110, 76-82.
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M. (2008)** Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (6), 587-592.
- Frega, N., Mozzon, M., Lercker, G. (1999)** Effect of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76 (3), 325-329.
- Gokturk Baydar, N., Ozkan, G., Yasar, S. (2007.)** Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts. *Food Control* 18, 1131-1136.
- Gramza, A., Khokhar, S., Yoko, S., Gliszczynska-Swiglo, A., Hes, M., Korczak, J. (2006)** Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 351-362.
- Gray, J.I. (1978)** Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 55, 539-546.
- Hraš, A. R., Hadolin, M., Knez, Ž., Bauman, D. (2000)** Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.*, 71, 229-233.
- Yanishlieva, Nedyalka V., Marinova, Emma M. (2001)** Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 752-767.
- Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., Yu, L. (2011)** Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 128, (2), 391-399.
- Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004)** Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81, 577-583.
- Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V. (2008)** Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 85, 771-776.
- Mirošević, N., Karoglan Kontić, J. (2008)** *Vinogradarstvo*. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
- Pan, Y., Zhang, X., Wang, H., Liang, Y., Zhu, J., Li, H., Zhang, Z., Wu, Q. (2007)** Antioxidant potential of ethanolic extract of *Polygonum cuspidatum* and application in peanut oil. *Food Chemistry*, 105, 1518-1524.

Passos, CP., Silva, RM., Da Silva, FA., Coimbra, MA., Silva, CM. (2008.) Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. *The Journal of Supercritical Fluids*, 160, 634-640.

Rovellini, P., Cortesi, N., Fedeli, E. (1997) Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74, 181-189.

Shahidi, F. (2005) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Sixth edition), Volume 1, Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects*, Eiley-Interscience publication: 269-513.

Suja, K.P., Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C. (2004) Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry*, 84, 393-400.

Taghvaei, M., Jafari, S.M. (2013) Application and stability of natural antioxidants i edible oils in order to substitute synthetic additives. *J. Food Sci. Technol.*, 52, 1272-1282.

Velasco, J., Dobarganes, C. (2002) Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 661-676.

Wen, X., Zhu, M., Hu, R., Zhao, J., Chen, Z., Li, J., Ni, Y. (2016.) Characterisation of seed oils from different grape cultivars grown in China. *Journal of Food Science and Technology* 53, (7), 3129-3136.

Zunin, P., Leardi, R., Bisio, A., Boggia, R., Romussi, G. (2010) Oxidative stability of virgin olive oil enriched with carnosic acid. *Food Research International*, 43 (5), 1511-1516.

Prispjelo/Received: 5.9.2024.

Prihvaćeno/Accepted: 9.10.2024.

Original scientific paper

Production and stabilization of Graševina grape seed oil

Abstract

Edible oil of high nutritional value is produced by the process of cold pressing from grape seeds. In this paper, the influence of grape seed moisture, pressing process parameters and the addition of antioxidants on the utilization and oxidation stability of cold-pressed grape seed oil of the Graševina variety was investigated. Grape seed pressing was done with a screw press. The tested process parameters of the press are: the extension for the exit of the cake, the temperature of the heater of the press head and the speed of the screw. The determination of the oxidation stability of the oil and the influence of the addition of antioxidants was carried out using the Schaal Oven test of accelerated oil oxidation. Green tea extract, rosemary extract and sea buckthorn essential oil (rtanjski tea) were used as natural antioxidants. The result of oil oxidation is expressed by the peroxide number. The results of the test show that the moisture content in the grape seeds as well as the process parameters of pressing affect the utilization of oil during pressing. Rosemary extract more efficiently protects grape seed oil of the Graševina variety from oxidation deterioration.

Key words: cold pressing, grape seed oil, oxidative stability, antioxidants