

PRODUCTION AND STABILIZATION OF CABERNET FRANC GRAPE SEED OIL

PROIZVODNJA I STABILIZACIJA ULJA KOŠTICA GROŽĐA SORTE CABERNET FRANC

MOSLAVAC, Tihomir; SARAVANJA, Martina; JOKIC, Stela; SUBARIC, Drago
& JAKOBOVIC, Mario

Abstract: *The paper investigated the effect of grape seed moisture, pressing parameters and antioxidant supplementation on the yield and oxidative stability of cold pressed grape seed oil produced from the grape variety Cabernet Franc. The testing was carried out using the natural antioxidants green tea extract, rosemary extract and coastal scream extract. The oxidative stability of the oil and the effect of antioxidant supplementation were determined by the accelerated oil oxidation test, the Schaal Oven test. The result of the oil oxidation was expressed by the peroxide value. The test results show that the moisture content of the grape seeds and process parameters affects the oil yield during pressing. Rosemary extract (type OxyLess CS) efficiently protects grape seed oil from oxidative deterioration.*

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

Sažetak: *U ovom radu istraživana je utjecaj vlage sjemenke grožđa, parametara prešanja i dodatka antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Cabernet franc. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina i ekstrakt primorskog vriska. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja te utjecaj dodatka antioksidansa provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom. Rezultat oksidacije ulja izražen je peroksidnim brojem. Rezultati ispitivanja pokazuju da udio vlage u sjemenkama grožđa i procesni parametri utječu na iskorištenje ulja tijekom prešanja. Ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) efikasnije štiti ulje koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja.*

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



Author's data: Tihomir Moslavac, prof. dr. sc., Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek, tihomir.moslavac@ptfos.hr; Drago Šubarić, prof. dr. sc., Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, drago.subaric@ptfos.hr; Stela Jokić, prof. dr. sc., Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, stela.jokic@ptfos.hr; Martina Šaravanja, dipl. ing., Poljoprivredna zadruga TRS, Ivana Gundulića 18, Ilok, bosnjakmartina@yahoo.co.uk; Mario Jakobović, dipl. ing., Veleučilište u Požegi, Vukovarska ul. 17, Požega, mjakob@vup.hr

1. Uvod

Od ukupno proizvedene količine grožđa u svijetu, dio se potroši u svježem stanju (oko 25%), najveći dio grožđa (oko 65%) preradi se u vino, a tek 10% grožđa se upotrijebi za proizvodnju sušenog grožđa, marmelada, sokova, ulja od koštica, etanola, antocijana, aroma [1]. U procesu proizvodnje vina kod prerade grožđa zaostaje velika količina komine (nusproizvod) čije nepropisno odlaganje predstavlja rizik za okoliš (površinska i dubinska zagađenja) pa njihovo zbrinjavanje predstavlja vinarima dodatno ekonomsko opterećenje. Danas je tendencija sve većeg traženja rješenja o kvalitetnom korištenju takvog otpadnog materijala radi dodatnog porasta ekonomičnosti proizvodnje, stvaranja dodatne vrijednosti kroz razvoj novih proizvoda te da bi se smanjila količina otpada ove vrste [2]. Stoga se prerada nusproizvoda vinske komine usmjerava u pravcu separacije koštice (20-30%) te dobivanja biološki aktivnih sastojaka iz ljuske i pogače koštice. Koštice grožđa imaju svoju primjenu u ishrani životinja kao proteinski dodatci, u prehrani ljudi, proizvodnji visokovrijednog ulja, dobivanje biognojiva te kao biomasa za dobivanje energije. Za košticu grožđa karakterističan je vrlo visok udio ljuske (75%), a udio jezgre je 25% [3]. Udio ulja u koštici grožđa i sastav masnih kiselina varira ovisno od sorte grožđa, stupnja zrelosti, kvaliteti tla, klime i drugih čimbenika [4]. Kod koštica europskih sorti grožđa udio ulja iznosi 12-18%, a domaćih oko 13% [5]. U ulju dominira esencijalna linolna masna kiselina (58-78%), oleinska kiselina (3-15%) uz manji udio zasićenih masnih kiselina (oko 10%) te vitamina E čija uporaba pridonosi povećanju kvalitete života potrošačima [6,7,8]. Ulje je zelenkaste do zlatno-žute boje, ima prijatna senzorska svojstva, slična maslinovom ulju, ali slabije izražena. Koštice grožđa imaju potencijal za proizvodnju visokokvalitetnog jestivog ulja (hladno prešanog) koje blagotvorno djeluje na ljudski organizam jer su sačuvane biološki aktivne komponente, antioksidansi prisutni u koštici. Nakon prešanja koštica grožđa dobije se pogača iz koje se izdvajaju biološki aktivni sastojci raznim postupcima ekstrakcije [9]. Primjena ovog ulja je u prehrambenoj, kozmetičkoj industriji kao i za mehaničke svrhe. Kod dijetetske 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) [3]. 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 [10]. Tijekom oksidacijskog kvarenja dolazi do stvaranja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja [11,12]. U malim količinama nastali produkti daju neugodan miris čime narušavaju senzorska svojstva ulja [13]. Poznavanje održivosti ili stabilnosti biljnih ulja je važno kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se mogu sačuvati od izražene oksidacije te za određivanje vremenskog roka njihove upotrebe. Frega i sur. [14] 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 [15,16,17,18]. Stabilnost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa koji usporavaju proces autooksidacije. Danas su poznati razni sintetski i prirodni antioksidansi koji se primjenjuju za stabilizaciju ulja radi povećanja otpornosti prema oksidaciji [19,20,21]. U zadnje vrijeme sve se više istražuju razni biljni materijali (začinske biljke) koje sadrže bioaktivne sastojke (fenolni spojevi) te pokazuju značajno antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije biljnih ulja [22,23,24,25]. Hladno prešana ulja mogu se stabilizirati primjenom ekstrakta raznih biljaka (ružmarina, zelenog čaja, kadulje, origana i dr.) u svrhu zaštite od oksidacijskog kvarenja [26,27,28]. Erkan i sur. [29] u svom radu istražuju antioksidacijsku aktivnost ekstrakta ružmarina i drugih spojeva na stabilizaciju jestivih ulja. Gramza i sur. [30] izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao induksijski period, pokazuje etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost butil hidroksitoluena (BHT) i ekstrakta crnog čaja u suncokretovom ulju. Hraš i sur. [31] ispituju i utvrđuju antioksidacijski i sinergistički utjecaj ekstrakta ružmarina i alfa tokoferola kod stabilizacije suncokretovog ulja.

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati utjecaj udjela vlage koštice grožđa i procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja. Također i utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Cabernet franc.

2. Materijal i metode

Za ispitivanje utjecaja parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja korištene su koštice grožđa sorte Cabernet franc dobivene iz Poljoprivredne zadruge TRS, Ilok. Koštice grožđa su osušene na tri udjela vlage (7,28%, 8,63%, 11,73%). Proces hladnog prešanja koštica grožđa proveden je sa kontinuiranom pužnom prešom (snaga elektromotora 1,1 kW). Ispitivanje utjecaja dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštice grožđa provedeno je sa ekstraktom ružmarina tip OxyLess[®]CS (0,2%), ekstraktom zelenog čaja (0,2%) i ekstraktom primorskog vriska (0,2%).

Ekstrakt ružmarina tip 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 kiseloine 18-22%, zaštitni faktor > 12, suha tvar ekstrakta 92-98%.

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

Ekstrakt primorskog vriska (rtanjski čaj) proizveden je na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku prema uputi Farmakopeja.

2.1. Određivanje udjela ulja u koštici grožđa i pogači

Udio ulja u koštici grožđa i dobivenoj pogači nakon prešanja određen je ekstrakcijom ulja po Soxhletu. Udio ulja je računat prema formuli:

$$\text{Udio ulja \%} = (a - b) \cdot 100 / c \quad (1)$$

a - masa tikvice s uljem (g);

b - masa prazne tikvice (g);

c - masa uzorka koji se ispituje (g).

2.2. Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja

Na proizvedenom hladno prešanom ulju koštice grožđa određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća primjenom standardnih metoda.

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:

$$\text{SMK (\% oleinske kiseline)} = V \cdot c \cdot M / 10 \cdot m \quad (2)$$

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

c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$;

M = molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$;

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:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \cdot 5 / m \quad (\text{mmol O}_2 / \text{kg}) \quad (3)$$

V_1 = volumen otopine natrij-tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošen za titraciju uzorka ulja (mL);

V_0 = 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:

$$\text{Udio vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (4)$$

m_0 – masa staklene posudice (g);

m_1 – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g) i

m_2 – 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:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog lijevka;

m_2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

2.3. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Kod jestivih biljnih ulja oksidacijsko kvarenje je najčešća vrsta kvarenja. 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 provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom (Oven test) kod konstantne temperature 63 °C tijekom 4 dana određivanjem peroksidnog broja svakih 24 sata.

Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti

U čašice se izvaže određena količina pojedinačnog antioksidansa, prirodnog antioksidansa u udjeu 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 kod konstantne temperature 63 °C čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja koštica grožđa sa i bez dodanog antioksidansa.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Utjecaj parametara prešanja

Prije postupka prešanja u koštici grožđa određen je udio ulja te je srednja vrijednost iznosila 12,05%. Rezultati ispitivanja utjecaja udjela vode u koštici i parametara prešanja koštice grožđa sorte Cabernet franc na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja prikazani su u tablici 1.

Tijekom ispitivanja utjecaja udjela vode u koštici grožđa (7,28%, 8,63%, 11,73%) na efikasnost prešanja utvrđen je značajan utjecaj vlage koštice na iskorištenje ulja. Prešanje je provedeno na masi uzorka koštice 0,3 kg i kod procesnih parametara prešanja: nastavak za izlaz pogače (N= 10 mm), temperatura grijača glave

preše ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), brzina pužnice ($F = 60\text{ }^{\circ}/\text{min}$). Dobiveni rezultati pokazuju da se kod vlage koštice 7,28% prešanjem proizvelo više sirovog ulja (45 mL), temperature $47,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ i hladno prešanog ulja (finalni proizvod) 33 mL nakon pet dana sedimentacije (prirodno taloženje) sirovog ulja. Analitički je utvrđen i najniži udio zaostalog ulja u pogači (nusproizvod koji zaostaje nakon prešanja) i iznosi 4,01%. Prešanjem koštice grožđa sa većim udjelom vode (8,63% i 11,73%) postepeno se smanjuje količina proizvedenog sirovog i hladno prešanog ulja, a raste udio zaostalog ulja u pogači što se i očekuje.

U tablici su vidljivi i rezultati utjecaja brzine pužnice (60 i 40 $^{\circ}/\text{min}$) tijekom prešanja, na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja. Prešanjem koštice grožđa s udjelom vode 8,63% kod brzine pužnice 60 $^{\circ}/\text{min}$ (F), veličine otvora za izlaz pogače (N) promjera 10 mm i temperature grijača glave preše $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T) proizvedeno je 34 mL sirovog ulja temperature $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dobiveno sirovo ulje sadrži sitne krute čestice koje predstavljaju netopljive nečistoće iz koštice, moraju se ukloniti iz ulja kako bi dobili finalni proizvod. Nakon 5 dana prirodnog taloženja (sedimentacije) te vakuum filtracije sirovog ulja dobiveno je 22 mL hladno prešanog ulja. Analizom pogače utvrđeno je 4,68% zaostalog ulja. Smanjenjem brzine pužnice sa 60 $^{\circ}/\text{min}$ na 40 $^{\circ}/\text{min}$, uz konstantne uvjete prešanja $N = 10\text{ mm}$ i $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, proizvedeno je znatno više sirovog ulja (54 mL) temperature $41,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, a nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiven je i veći volumen (37 mL) hladno prešanog ulja uz očekivano manji udio zaostalog ulja u pogači 4,14%. Temeljem dobivenih rezultata utjecaja brzine pužnice na iskorištenje ulja može se zaključiti da se porastom brzine pužnice, kod navedenih uvjeta prešanja koštice grožđa, smanjuje volumen proizvedenog hladno prešanog ulja. Također, dolazi do porasta udjela zaostalog ulja u pogači što doprinosi manjem stupanju djelovanja preše. Objašnjenje ove pojave da se tijekom hladnog prešanja, primjenom manje brzine pužnice, proizvede veća količina ulja može se tumačiti tako što se materijal u sustavu preše duže vrijeme zadržava što utječe na efikasnost cijedenja ulja (kod 40 $^{\circ}/\text{min}$ prešanje traje 6:20 min, a kod 60 $^{\circ}/\text{min}$ traje 3:55 min).

Također u tablici 1 prikazani su i rezultati ispitivanja utjecaja veličine nastavka tj. otvora glave preše (N) kod prešanja koštice grožđa, udjela vlage 8,63%, na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Prešanjem kod uvjeta: nastavak koji definira veličinu otvora glave preše za izlaz pogače $N = 8\text{ mm}$ ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F = 60\text{ }^{\circ}/\text{min}$) dobiveno je 50 mL sirovog ulja temperature $43,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon 5 dana taloženja i vakuum filtracije proizvedeno je 36 mL hladno prešanog ulja uz udio zaostalog ulja u pogači 4,09%. Korištenjem nastavka za izlaz pogače većeg promjera $N = 10\text{ mm}$ proizvedena je manja količina sirovog ulja i finalnog ulja uz veći udio zaostalog ulja u pogači. Tijekom prešanja koštice grožđa temperatura sirovog ulja je imala vrijednosti za hladno prešano ulje koji su sukladni Pravilniku o jestivim uljima i mastima NN 11/19. Iz navedenih rezultata zaključujemo da veličina otvora glave preše utječe na iskorištenje ulja kod proizvodnje hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Cabernet franc. Što je veličina otvora za izlaz pogače na glavi preše manja, to je procesni tlak tijekom prešanja veći pa se proizvede veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja te je manje zaostalog ulja u pogači.

Tablica 1. Utjecaj udjela vode i procesnih parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Cabernet franc

Udio vlage u koštici (%)	N (mm)	T (°C)	F (°/min)	Vrijeme prešanja (min)	Volumen sirovog ulja/ Volume of crude oil (mL)	Temperatura sirovog ulja/ Temp. of crude oil (°C)	Volumen hladno prešanog ulja/ Volume of cold pressed oil (mL)	Masa pogače/ Mass of cake (g)	Udio ulja u pogači/ Oil share in cake (%)	Udio vode u pogači/ Water share in cake (%)
7,28	10	80	60	4:17	45	47,7	33	242,35	4,01	5,30
8,63	10	80	60	3:55	34	32,5	22	263,55	4,68	7,79
11,73	10	80	60	3:49	32	38,8	20	260,56	7,65	8,61
8,63	10	80	60	3:55	34	32,5	22	263,55	4,68	7,79
	8	80	60	4:42	50	43,3	36	243,40	4,09	5,94
8,63	10	80	60	3:55	34	32,5	22	263,55	4,68	7,79
	10	80	40	6:20	54	41,2	37	259,32	4,14	6,09

Udio ulja u košticama grožđa sorte Cabernet franc je 12,05%. Hladno prešano ulje dobiveno je nakon 5 dana taloženja i vakuum filtriranja. N - veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm); F - brzina pužnice preše (°/min); T - temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C).

3.2. Parametri kvalitete ulja

Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja koštica grožđa: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vode i udio netopljivih nečistoća prikazani su u tablici 2. Izračunate vrijednosti ovih parametara ukazuju na to da je ulje dobre kvalitete jer su ispitivani parametri u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019.), osim SMK koji je nešto povećan.

Tablica 2. Kemijske karakteristike hladno prešanog ulja koštica grožđa Cabernet franc

Parametar kvalitete/ Quality parameter	Ulje koštica grožđa/ Grape seed oil
Peroksidni broj (Pbr)/ Peroxide value (mmol O ₂ /kg)	0,96
Slobodne masne kiseline (SMK)/ Free fatty acids (% oleinske kiseline)	3,64
Voda/ Water (%)	0,20
Netopljive nečistoće/ Insoluble impurities (%)	0,22

3.3. Oksidacijska stabilnost

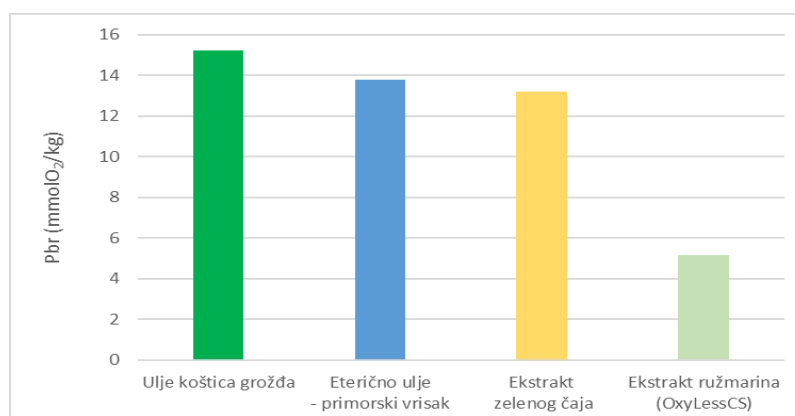
Rezultati ispitivanja utjecaja dodatka pojedinog prirodnog antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti (održivosti) hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Cabernet franc prikazani su u tablici 3 te na slici 1.

Oksidacijska stabilnost ulja koštica grožđa sa i bez dodatka prirodnog antioksidansa (0,2%), provedena je Schaal Oven testom (63°C) tijekom 96 sati (4 dana) i praćena određivanjem vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) svakih 24 sata. Rezultati u tablici pokazuju da je tijekom 4 dana testa došlo do postepenog porasta vrijednosti Pbr kod svih ispitivanih uzoraka ulja. Kontrolni uzorak (ulje koštica grožđa bez dodatka antioksidansa) ima početnu vrijednost Pbr 0,96 (mmol O₂/kg), a nakon 4 dana testa dolazi do značajnog porasta (15,21 mmol O₂/kg). Ovako niska vrijednost Pbr u ulju prije testa ukazuje na svježinu i dobru kvalitetu koštica grožđa. Međutim, razlog ovakve nestabilnosti ovog ulja tijekom testa treba tražiti u sastavu masnih kiselina te udjelu sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju oksidacijsko kvarenje (antioksidansi, prooksidansi). Kod ulja koštica grožđa dobivenog iz sorte Cabernet franc dominira polinezasićena linolna masna kiselina (C18:2) što utječe na nestabilnost ulja prema oksidaciji. Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa (0,2%) u ulje koštica grožđa zapaža se da ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) postiže značajno najveću efikasnost zaštite ovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Nakon 4 dana testa ulje ima nižu vrijednost Pbr 5,14 mmol O₂/kg, u odnosu na druge korištene prirodne antioksidanse (tablica 3, slika 1). Primjena ekstrakta zelenog čaja (0,2%) za stabilizaciju ulja koštica grožđa rezultirala je nešto boljom zaštitom ovog ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na ekstrakt primorskog vriska (rtanjskog čaja).

Tablica 3. Oksidacijska stabilnost ulja koštica grožđa sa i bez dodatka prirodnog antioksidansa određena Oven testom tijekom 96 sati.

Antioksidans/ Antioxidant	Udio/Share (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
		0	24	48	72	96 (sati/hours)
Ulje koštica grožđa/ Grape seed oil	-	0,96	2,00	4,00	12,37	15,21
Ekstrakt zelenog čaja/ Green tea extract	0,2	0,96	1,75	3,85	8,91	13,23
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS)/ Rosemary extract	0,2	0,96	1,50	2,40	4,50	5,14
Ekstrakt primorskog vrisaka/ Coastal scream extract	0,2	0,96	2,00	4,81	9,71	13,80

Pbr - peroksidni broj/peroxide value



Slika 1. Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,2%) na oksidacijsku stabilnost ulja koštica grožđa nakon 96 sati Oven testa.

4. Zaključak

Udio vode u koštici grožđa sorte Cabernet franc utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja. Veća količina ulja proizvedena je kod udjela vode u koštici 7,28% u odnosu na 8,63% i 11,73%. Procesni parametri hladnog prešanja utječu na iskorištenje ulja. Primjenom manje brzine pužnice proizvedena je veća količina hladno prešanog ulja i manje je ulja zaostalo u pogači. Prešanjem kod nastavka za izlaz pogače manjeg promjera, dobivena je veća količina hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači. Hladno prešano ulje koštica grožđa je dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa u ulje koštica grožđa postiže se zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt ružmarina OxyLess

CS postiže veću efikasnost zaštite ulja koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu drugih ispitivanih prirodnih antioksidanasa. Primjena ekstrakta zelenog čaja efikasnije štiti ulje koštica grožđa u odnosu na ekstrakt primorskog vriska.

5. Literatura

- [1] Mirošević, N.; Karoglan Kontić, J. (2008). *Vinogradarstvo*. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
- [2] 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.
- [3] Dimić, E. (2005). *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet Novi Sad.
- [4] Crews, D. E. (2005). *Evolutionary perspectives on human longevity and frailty*, Springer-Verlag, 57-65.
- [5] Domokos, J.; Kiss, B. (2002). Néhány szempont a szőlőfeldolgozás melléktermékeinek hasznosításához. *Olaj Szappan Kozmetika*, 51, 113-115.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Gokturk Baydar, N.; Ozkan, G.; Yasar, S. (2007). Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts. *Food Control* 18, 1131-1136.
- [10] 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.
- [11] Gray, J.I. (1978). Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 55, 539-546.
- [12] Rovellini, P.; Cortesi, N.; Fedeli, E. (1997). Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74, 181-189.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Abramović, H.; Abram, H. (2006). Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Acta agriculturae Slovenica*, 87 (2), 255-261.

- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Yanishlieva, Nedyalka V.; Marinova, Emma M. (2001). Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 752-767.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Velasco, J.; Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 661-676.
- [25] Bandoniene, D.; Pukalskas, A.; Venskutonis, P.R. and Gruzdiene (2000). Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Res. Int.*, 33, 785-791.
- [26] Taghvaei, M.; Jafari, S.M. (2013). Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *J. Food Sci. Technol.*, 52, 1272-1282.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.



Photo 054. Iza oltara / Behind the altar