

## UPOREDNA KARAKTERIZACIJA SASTAVA I NUTRITIVNE VREDNOSTI HLADNO PRESOVANOG I RAFINISANOG ULJA SEMENKI GROŽĐA

Miloš Bjelica<sup>1</sup>, Vesna Vučasinović<sup>2</sup>

**Izvod:** U ovom radu izvršena je uporedna analiza sastava masnih kiselina i odabranih pokazatelja nutritivne vrednosti hladno presovanih ulja semenki belog i crnog grožđa u odnosu na rafinisano ulje semenki grožđa. Rezultati su pokazali da postoje izvesne razlike između hladno presovanih i rafinisanog ulja, posebno po nutritivnoj vrednosti. Sastav masnih kiselina svih uzoraka je bio uobičajen za ovu vrstu ulja, međutim, hladno presovana ulja, kako od semenki belog tako i crnog grožđa, imala su znatno veći sadržaj karotenoïda i hlorofila, kao i ukupnih tokoferola. Nasuprot tome, fenolnim jedinjenjima je nešto bogatije bilo rafinisano ulje.

**Ključne reči:** ulje semenki grožđa, sastav masnih kiselina, tokoferoli, fenoli, DPPH

### Uvod

Proizvodnja grožđa odvija se prvenstveno u svrhu dobijanja vina. Procenjuje se da se oko 80% proizvedenog grožđa prerađuje u vinarijama (Maier i sar., 2009). U tom procesu generiše se velika količina materijala, koji, ukoliko se naknadno ne valorizuje, postaje otpad. Od sporednih proizvoda koji nastaju preradom grožđa, odnosno iz komine i vinskog taloga mogu se dobiti ulje, alkohol, boja, tanini, vinska kiselina, kompost i dr.

Ulje semenki grožđa je visoko vredan proizvod koji nastaje iskorišćenjem i valorizacijom otpada iz vinarija. Dokazano je da ulje semenki grožđa visokog kvaliteta karakteriše lagan ukus sa voćnim aromama, visoka tačka dimljenja (216°C), visoka svarljivost i blago povećanje viskoznosti kada se koristi za prženje (Kinsella, 1974; Prado i sar., 2009).

S obzirom na relativno mali sadržaj ulja u semenki grožđa, oko 7-20%, primena postupka ekstrakcije organskim rastvaračem za njegovo izdvajanje je najefikasnija. U novije vreme, međutim, primenjuje se i presovanje semenki pužnim i hidrauličnim presama u cilju dobijanja prirodnog, tzv. hladno presovanog ulja (Matthäus, 2008; Vučasinović i sar., 2016). Zbog ovakvog načina dobijanja, koji podrazumeva isključivo fizički postupak, hladno presovana ulja postala su sve više tražena na tržištu.

Ulje iz semenki grožđa je u žiji interesovanja zbog značajnih količina nezasićenih masnih kiselina, fenolnih jedinjenja, visokog sadržaja vitamina E i niskog sadržaja holesterola (Pardo i sar., 2009). Najvažniji sastojci, na osnovu kojih se sagledava nutritivna vrednost ulja semenki grožđa, predstavljaju razne biološki aktivne komponente (masne kiseline, tokoferoli, steroli, fenolna jedinjenja i dr.). Ovi sastojci,

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. cara Lazar 1, Novi Sad, Srbija (milos.bjelica@uns.ac.rs);

<sup>2</sup>Visoka hotelijerska škola strukovnih studija, Kneza Višeslava 70, 11030 Beograd, Srbija

iako su prisutni u veoma malim količinama u ulju, imaju veliki metabolički značaj u organizmu, ispoljavajući antioksidativno dejstvo, antiradikalnu aktivnost, vitaminsko delovanje, zaštitni efekat i sl. (Vujasinović i sar., 2016).

Cilj ovo rada je bio da se izvrši uporedna karakterizacija sastava uzoraka hladno presovanog i rafinisanog ulja semenki grožđa.

### Materijal i metode rada

Uzorci ulja za ispitivanje dobijeni su postupkom hladnog presovanja na pužnoj presi od semenki izdvojenih iz komine pri procesu proizvodnje vina. Sveža komina belog i crnog grožđa nabavljena je od individualnih proizvođača vina na području fruškogorskog vinogorja u Sremskim Karlovcima. Komina je odmah osušena u struji toplog vazduha do sadržaja vlage oko 8%, nakon čega su koštice izdvojene pomoću vibracionog sita. Presovanje čistih semenki je obavljeno na pužnoj presi (Koprulu Machine, Tip KYP20D, Turkey). Nakon presovanja ulja su čuvana tri dana pri sobnoj temperaturi radi prirodne sedimentacije nerastvorljivih nečistoća i nakon toga su dekantirana. Uzorak rafinisanog ulja semenki grožđa poreklom iz Italije nabavljen je slučajnim izborom sa domaćeg tržišta u maloprodajnom objektu.

Za ispitivanje uzoraka primenjene su sledeće analitičke metode:

*Sastav masnih kiselina* - metilestri masnih kiselina pripremljeni su standardnom metodom (SRPS EN ISO 12966-2:2011), a sastav masnih kiselina je određen metodom gasne hromatografije (SRPS EN ISO 15304:2009) na aparatu Hewlett-Packard series II<sup>plus</sup>. *Sadržaj ukupnih karotenoida* određen je prema proceduri koju su opisali Minguez Mosquera i sar. (1990). *Sadržaj ukupnih hlorofila* je određen merenjem apsorbancije ulja pri talasnoj dužini od 667 nm po metodi koju je opisao Franzke (1972). *Sadržaj ukupnih tokoferola* određen je spektrofotometrijskom metodom (Dimić i Turkulov, 2000), a *fenolnih jedinjenja* prema metodi Haiyan i sar. (2007). Za određivanje *DPPH aktivnosti* ulja primenjena je metoda koju su opisali Martinez i Maestri (2008).

### Rezultati istraživanja i diskusija

Ulje semenki grožđa pripada biljnim uljima sa veoma visokim sadržajem nezasićenih masnih kiselina (Tabela 1). Sadržaj ukupnih nezasićenih masnih kiselina hladno ceđenih ulja semenki domaćih sorti grožđa se kreće oko 90% (89,39% kod belog i 88,53% kod crnog grožđa), dok je u rafinisanom ulju za nijansu manji i iznosi 84,6%. Esencijalna linolna, omega-6 masna kiselina je glavna komponenta sa udelom iznad 70% kod hladno ceđenih ulja, dok je u rafinisanom ulju oko 66%. Međutim, takođe esencijalna omega-3, alfa-linolenska kiselina je prisutna u zanemarljivim količinama, svega oko 0,3%. Upravo iz tih razloga odnos ovih masnih kiselina je izuzetno visok, preko 240, što nije povoljno sa nutritivnog aspekta (Radočaj i Dimić, 2013). Sadržaj oleinske kiseline u ispitanim uzorcima se kreće u rasponu od oko 15 do 18%.

Za razliku od nezasićenih, ulje semenki grožđa karakteriše nizak sadržaj zasićenih masnih kiselina. Ukupan sadržaj zasićenih kiselina iznosi 10-11% kod hladno ceđenih i 14,4% kod rafinisanog ulja, i ovaj sadržaj zasićenih masnih kiselina sličan je kao i kod drugih uobičajeno korišćenih jestivih semenskih biljnih ulja. Sa ovakvim sastavom, ulje

semenki grožđa slično je suncokretovom ulju koje sadrži 60-70% linolne kiseline i 15-25% oleinske kiseline, kao i veoma male količine linolenske kiseline (Matthäus, 2008).

Tabela 1. Sastav masnih kiselina ulja semenki grožđa  
*Table 1. Fatty acid composition of grape seed oils*

Masna kiselina (% m/m) <i>Fatty acid (% wt)</i>	HPU* semenki belog grožđa <i>CPO** from white grapeseed</i>	HPU semenki crnog grožđa <i>CPO from red grapeseed</i>	Rafinisano ulje <i>Refined oil</i>
C16:0	6,15	7,15	9,44
C18:0	4,46	4,24	4,76
C18:1	14,69	15,93	17,92
C18:2 ω-6	74,43	72,10	66,15
C18:3 ω-3	0,27	0,28	0,27
C20:0	nd	0,11	0,20
C20:1	nd	0,11	0,13
Ukupno zasićenih <i>Total saturated</i>	10,61	11,50	14,40
Ukupno nezasićenih <i>Total unsaturated</i>	89,39	88,53	84,60

\*hladno presovano ulje; \*\*cold-pressed oil

Literaturni podaci ipak ukazuju i na znatna variranja sastava masnih kiselina ulja semenki grožđa u zavisnosti od sorte grožđa, geografskog porekla i načina izdvajanja ulja (Lutterodt i sar., 2011; Vujasinović i sar., 2016). El-Shami i sar. (1992) su u uljima poreklom iz Egipta otkrili veći sadržaj oleinske kiseline. Rezultati koje su predstavili Crew i sar. (2006) su pokazali različite odnose prisutnih masnih kiselina u uljima semenki grožđa iz Francuske, Italije i Španije.

Najvažniji sastojci, na osnovu kojih se sagledava nutritivna vrednost ulja semenki grožđa, osim sastava masnih kiselina, predstavljaju razne biološki aktivne komponente. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u Tabeli 2. Karakteristične pigmente ulja semenki grožđa predstavljaju karotenoidi i hlorofili, pri čemu su hlorofili daleko dominantniji. Sadržaj pigmenata je znatno veći u hladno presovanim uljima nego u rafinisanom. Ukupni karotenoidi u ulju semenki belog grožđa nađeni su u količini od  $2,25 \pm 0,04$  mg/kg, dok je njihov sadržaj u rafinisanom ulju bio čak 20 puta manji (0,11 mg/kg). Izuzetno visok sadržaj ukupnih hlorofila izmeren je u hladno presovanom ulju semenki crnog grožđa,  $58,47 \pm 0,50$  mg/kg. Međutim, prema ispitivanjima Lutterodt i sar. (2011) u hladno presovanom ulju semenki crnog grožđa beta-karoten, lutein i zeaxantin nisu nađeni. Pigmeni u velikoj meri doprinose i boji ulja, te hladno presovana ulja semenki grožđa imaju izrazito zelenu, odnosno, žućkasto zelenu boju, dok je rafinisano ulje sasvim svetlo žućkaste boje (Vujasinović i sar., 2016).

Tokoferoli i tokotrienoli biljnih ulja su od presudnog značaja za zaštitu nezasićenih masnih kiselina od oksidativne degradacije. Ukupan sadržaj ovih bioaktivnih komponenata je znatno veći u hladno presovanim uljima nego u rafinisanom, gde se njihov sadržaj može smanjiti tokom rafinacije. Ulje semenki grožđa predstavlja ulje u kome su u velikoj meri zastupljeni tokotrienoli (Lampi i Heinonen, 2009). Ukupan

sadržaj tokoferola i tokotrienola u osam uzoraka ulja semenki grožđa prema Beveridge i sar. (2005) kreće se od 60 do 100 mg/100g ulja, dok sadržaj tokoferola i tokotrienola u uzorcima ovog ulja iz 3 različite zemlje prema Crews i sar. (2006) iznosi od 6 do 121 mg/100g, što ukazuje na varijacije među sortama i u proizvodnom poreklu.

Tabela 2. Pokazatelji nutritivne vrednosti ulja semenki grožđa  
Table 2. Characteristics of nutritive value of grape seed oils

Pokazatelj <i>Characteristic</i>	HPU* semenki belog grožđa <i>CPO** white grapeseed</i>	HPU semenki crnog grožđa <i>CPO red grapeseed</i>	Rafinisano ulje <i>Refined oil</i>
Karotenoidi (mg/kg) <i>Carotenoids (mg/kg)</i>	2,25±0,04	1,67±0,04	0,11±0,01
Hlorofili (mg/kg) <i>Chlorophylls (mg/kg)</i>	35,90±0,00	58,47±0,50	8,65±0,22
Ukupni tokoferoli i tokotrienoli (mg/kg) <i>Total tocopherols and tocotriels (mg/kg)</i>	291±2,85	380±3,54	280±9,25
Ukupni fenoli*** (mg/100g) <i>Total phenolics (mg/100g)</i>	1,41±0,10	1,85±0,44	3,12±0,21
DPPH (mg/mg) <i>DPPH (mg/mg)</i>	140,86±15,45	148,99±10,68	158,22±0,18,36

\*hladno presovano ulje; \*\*cold-pressed oil; \*\*\* izraženi kao ekvivalent galne kiseline-GAE; rezultati predstavljaju srednju vrednost dva određivanja i ± SD.

Važno je napomenuti da ulje semenki grožđa sadrži i oligomerna fenolna jedinjenja koja su veoma korisna za ljudsko zdravlje. Ova jedinjenja pokazuju snažnu antioksidativnu aktivnost, što se ispoljava hvatanjem slobodnih radikala. Međutim, tokom procesa presovanja značajna količina fenolnih jedinjenja zaostaje u pogači, jer je njihova rastvorljivost u ulju ograničena (Matthäus, 2008). Sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u našim ispitanim uzorcima je relativno nizak, najveći sadržaj imalo je rafinisano ulje semenki grožđa, 3,12±0,21mg/100g, a kod hladno presovanih nešto veći sadržaj imalo je ulje semenki crnog grožđa u odnosu na belo. Prema Parry i sar. (2005) vrednosti sadržaja fenolnih jedinjenja hladno presovanih ulja semenki grožđa su se kretale od 1,27 do 2,00 mgGAE/g ulja, a po Demirtas i sar. (2013) sadržaj ukupnih fenolnih jedinjenja u ulju semenki turskih sorti grožđa se kretao od 2,19 do 4,70 mgGAE/100g.

### Zaključak

Uporedna analiza kvaliteta hladno presovanih i rafinisanog ulja semenki grožđa je ukazala na izvesne razlike, pre svega, u nutritivnoj vrednosti ulja. Sastav masnih kiselina svih uzoraka je bio uobičajen, tj. oleinsko-linolni tip, za ovu vrstu ulja, međutim, hladno presovana ulja, kako od semenki belog tako i crnog grožđa, imala su znatno veći sadržaj karotenoida i hlorofila, kao i ukupnih tokoferola. Fenolnim jedinjenjima je nešto bogatije bilo rafinisano ulje.

## Literatura

- Beveridge, T. H. J., Girard, B., Kopp, T., Drover, J. C. G. (2005). Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: Varietal effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1799–1804.
- Crews, C., Hough P., Godward J., Brereton P., Lees M., Guiet S., Winkelmann W. (2006). Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6261-6265.
- Demirtas, I., Pelvan E., Özdemir I.S., Alasalvar C., Ertas E. (2013). Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 641–647.
- Dimić E., Turkulov J. (2000). *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*. 53-56, Novi Sad, Srbija: Tehnološki fakultet.
- El-Shami S.M., El-Mallah M.H., Mohamed S.S. (1992). Studies on the lipid constituents of grape seeds recovered from pomace resulting from white grape processing. *Grasas y Aceites*, 43, 157-160.
- Franzke C.L. (1972). Studien über das verhalten und Bestimmung von Carotenoid und Chlorophyllfarbstoffen in Rapsölen unterschiedlichen Raffinationsgrades. *Nahrung*, 16, 873-879.
- Haiyan Z., Bedgood Jr. D.R., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. (2007). Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. *Food Chemistry*, 100, 1544-1551.
- Kinsella J. E. (1974). Grapeseed oil: A rich source of linoleic acid. *Food Technology*, 28, 58–60.
- Lampi A., Heinonen M. (2009). Berry seed and grapeseed oils. Objavljeno u *Gourmet and health-promoting specialty oils*, Eds: Moreau R. A., A. Kamal-Eldin, AOCS Press, Urbana, Illinois, 215-235.
- Lutterodt H., Slavin M., Wentz 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, 391-399.
- Maier T, Schieber A, Kammerer DR, Carle R (2009) Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 112, 551-559.
- Martinez M., Maestri D.M. (2008). Oil chemical variation in walnut genotypes grown in Argentina. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 1183-1189.
- Matthäus B. (2008). Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight? *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 645-650.
- Minguez Mosquera M.I., Rojas B.G., Fernandez J.G., Guerro L.G.J. (1990). Pigments present in virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, 67, 192-196.
- Pardo J. E., Fernández E., Rubio M., Alvarruiz A., Alonso G. L. (2009). Characterization of grape seed oil from different grape varieties (*Vitis vinifera*). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 188–193.
- Parry, J., Su L., Luther M., Zhou K., Yurawecz M.P., Whittaker P. (2005). Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red

- raspberry, and blueberry seed oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 566-573.
- Radočaj O., Dimić E. (2013). Physico-chemical and nutritive characteristics of selected cold-pressed oils found in the European market. *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 90 (4), 219-228.
- SRPS EN ISO 12966-2:2011 - Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla — Gasna hromatografija metilestara masnih kiselina — Deo 2: Priprema metilestara masnih kiselina
- SRPS EN ISO 15304:2009 - Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje sadržaja metilestara masnih kiselina gasnom hromatografijom
- Vujasinović V., Bjelica M., Lužaić T., Dimić S. (2016). Hladno presovano ulje koštice grožđa - realnost i budućnost. *Uljarstvo*, 47 (1), 85-97.
- Vujasinović V., M. Bjelica, V. Večei-Funda, N. Vuksanović (2016). Valorizacija komine grožđa – hladno ceđeno ulje iz koštice. 12. regionalna konferencija „Životna sredina ka Evropi“, Beograd, Zbornik radova, 176-179.

## **COMPARATIVE STUDY OF THE COMPOSITION AND NUTRITIONAL VALUE OF COLD-PRESSED AND REFINED GRAPESEED OIL**

*Miloš Bjelica<sup>1</sup>, Vesna Vujasinović<sup>2</sup>*

### **Abstract**

In this paper the comparative analysis of fatty acid composition and nutritional value of cold pressed oils of white and red grape seeds are compared to refined grape seed oil. The results showed that there are certain differences between cold pressed and refined oil, especially in nutritional values. Fatty acid composition of all samples was common for this type of oil, however, cold-pressed oils, both from the seeds of white and red grapes, had a significantly higher content of carotenoids and chlorophylls, as well as total tocopherols. On the other hand, refined oil was slightly enriched with phenolic compounds.

**Key words:** grape seed oil, fatty acid composition, tocopherols, phenolics, DPPH

---

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia  
(milos.bjelica@uns.ac.rs)

<sup>2</sup>The College of Hotel management, Kneza Višeslava 70, 11030 Belgrade, Serbia