

Proizvodnja ulja iz sjemenki paprike dvostupanjskom ekstrakcijom

Kušević, Tihomir

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:378798>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

TIHOMIR KUŠEVIĆ

**PROIZVODNJA ULJA IZ SJEMENKI PAPRIKE DVOSTUPANJSKOM
EKSTRAKCIJOM**

Diplomski rad

Osijek, lipanj, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za tehnološko projektiranje i farmaceutsko inženjerstvo

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnološko projektiranje

Tema rada je prihvaćena na VI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2021./2022. održanoj elektronskim putem 31.3.2022.

Mentor: doc. dr. sc. *Krunoslav Aladić*

Komentor: doc. dr. sc. *Jasmina Ranilović*

Pomoć pri izradi: dr. sc. Marija Banožić

Proizvodnja ulja iz sjemenki paprike dvostupanjskom ekstrakcijom

Tihomir Kušević, 011313811

Sažetak: Cilj ovog rada bio je proizvesti ulje iz sjemenki paprike mješavine sorti „Podravka“ i „Slavonka“ primjenom dvostupanjske ekstrakcije koja podrazumijeva prvo postupak hladnog prešanja na laboratorijskoj pužnoj preši, a nakon toga postupak ekstrakcije ulja primjenom superkritičnog CO₂. U radu se provelo ispitivanje iskorištenja zaostalog ulja iz pogače, nusprodukta hladnog prešanja ulja sjemenki paprike, pomoću ekološki prihvatljivog otapala CO₂ na uređaju za ekstrakciju superkritičnim fluidima pri tlaku od 300 bara i temperaturi od 40 °C. Sastav masnih kiselina ulja utvrđen je primjenom plinske kromatografije s plamenoionizacijskim detektorom (GC-FID), a sastav isparljivih komponenti primjenom mikroekstrakcije na krutoj fazi (HS-SPME) i analize plinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom (GC-MS). Pokazalo se da udio ulja dobiven iz sjemenki paprike iznosi 28 %. Ulje sjemenki paprike sadrži najveći postotak linolne kiseline (80,18 %), dok je najzastupljeniji spoj u aromatskom profilu β-ocimen.

Istraživanje je dio istraživačko-razvojnog projekta Podravke, naziva "Razvoj inovativnih proizvoda od nusproizvoda tijekom prerade povrća KK.01.2.1.02.0069"

Ključne riječi: sjemenke paprike, ulje sjemenki paprike, hladno prešanje, superkritična CO₂ ekstrakcija

Rad sadrži:
34 stranica
11 slika
7 tablica
30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić | član-mentor |
| 3. doc. dr. sc. Jasmina Ranilović | član-komentor |
| 4. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac | zamjena člana |

Datum obrane: 29. lipanj, 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

graduate thesis

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process Engineering
Subdepartment of Process Design and Pharmaceutical Engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program: Food engineering
Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technological design
Thesis subject: was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no.VI. held on march 31, 2022.
Mentor: *Krunoslav Aladić*, PhD assistant prof.
Co-mentor: *Jasmina Ranilović*, PhD assistant prof.
Technical assistance: *Marija Banožić*, PhD

Production of pepper seed oil by two-stage extraction ***Tihomir Kušević*, 011313811**

Summary: The aim of this paper is to produce pepper seed oil of "Podravka" and "Slavonka" varieties mixture using two-stage extraction, which involves first cold pressing on a laboratory screw press and then supercritical CO₂ extraction. Furthermore, the yield of residual oil from press cake, a by-product of cold pressing of pepper seed oil, was investigated using an environmentally friendly solvent CO₂ on pilot supercritical fluid extractor at a pressure of 300 bar and a temperature of 40 °C. The fatty acid composition of the oil was determined using gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID), and the composition of volatile components using solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) analysis. The oil content obtained from pepper seeds was found to be 28 percent. Pepper seed oil contains the highest percentage of linoleic acid (80.18%), while the most abundant aromatic compound was β-ocimen.

The research is part of Podravka's research and development project entitled "Development of innovative products from by-products during vegetable processing".

Key words: pepper seed oil, *Capsicum annum*, cold pressing, supercritical CO₂ extraction

Thesis contains: 34 pages
11 figures
7 tables
30 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Stela Jokić, Phd, full prof.*
2. *Krunoslav Aladić, Phd, assistant prof.*
3. *Jasmina Ranilović, Phd, assistant prof.*
4. *Tihomir Moslavac, Phd, full prof.*

chair person
mentor
co-mentor
stand-in

Defense date: **June, 29, 2022.**

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

ZAHVALA

Zahvaljujem svojim mentorima doc. dr. sc. Krunoslav Aladić i doc. dr. sc. Jasmina Ranilović na pomoći pri izvršavanju eksperimentalog dijela i pisanju diplomskog rada.

Veliko hvala dugujem prof. dr. sc. Steli Jokić koja mi je pružila priliku, podršku, veliko razumjevanje i nesebičnu pomoć pri cjelokupnoj izradi diplomskog rada.

Veliko hvala roditeljima i bratu koji su bili uz mene uvijek kada je trebalo i bili neizmjerena podrška.

Hvala i svim mojim prijateljima i kolegama koji su mi pomagali i pružali podršku tijekom studiranja.

Posebno hvala dugujem djevojci na razumijevanju, strpljenju i podršci u dobrim i lošim trenucima.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. SJEMENKE PAPRIKE..... | 4 |
| 2.1.1. KVALITETA SJEMENKI I KEMIJSKI SASTAV | 4 |
| 2.1.2. ULJE SJEMENKI PAPRIKE | 5 |
| 2.2. PROIZVODNJA ULJA IZ SJEMENKI PAPRIKE..... | 5 |
| 2.2.1. HLADNO PREŠANJE | 5 |
| 2.2.2. ODVAJANJE NETOPLJIVIH NEČISTOĆA | 6 |
| 2.3. SUPERKRITIČNA CO ₂ EKSTRAKCIJA | 8 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 10 |
| 3.1. ZADATAK..... | 11 |
| 3.2. MATERIJAL I METODE..... | 11 |
| 3.2.1. MATERIJAL | 11 |
| 3.2.2. METODE | 12 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 24 |
| 5. ZAKLJUČCI | 30 |
| 6. LITERATURA | 32 |

Popis oznaka, kratica i simbola

| | |
|-----------------|--|
| C16:0 | Palmitinska kiselina |
| C18:0 | Stearinska kiselina |
| C18:1 | Oleinska kiselina |
| C18:2 | Linolna kiselina |
| CAR | Karboksen |
| CO ₂ | Ugljikov (IV) oksid ili ugljikov dioksid |
| DVB | Divinil-benzen |
| GC-FID | Plinska kromatografija s plamenoionizacijskim detektorom (engl. Gas Chromatography with Flame Ionization Detector) |
| GC-MS | Plinska kromatografija s masenom spektrometrijom (engl. Gas Chromatography-Mass Spectrometry) |
| HS-SPME | Mikroekstracija vršnih para na krutoj fazi (engl. Headspace Solid Phase Microextraction) |
| KI | Kalijev jodid |
| MF | Mikrofiltracija |
| NaOH | Natrijev hidroksid |
| Pbr | Peroksidni broj |
| PDMS | Polidimetilsiloksan |
| PTF | Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek |
| PTFE | Politetrapolifluoretilen |
| RO | Reverzna osmoza |
| Rt | Retencijsko vrijeme |
| SCF | Superkritični fluidi |
| SFE | Ekstrakcija superkritičnim fluidima (Superkritična ekstrakcija) |
| SK | Stupanj kiselosti |
| SMK | Slobodne masne kiseline |
| UF | Ultrafiltracija |

1. UVOD

Svijet se danas suočava s ozbiljnim ekološkim problemima za koje je čovjek zaslužan. Činjenica je da postoji svjesnost o globalnom zatopljenju, prisutnim klimatskim promjenama te onečišćenju zraka, no izostaje svjesnost o sve većoj količini hrane koja se svakodnevno baca. Unos hranjivih tvari potreban je za normalno funkcioniranje ljudskog organizma, a pravilna prehrana sve je popularnija. Iako hrana nikad nije bila dostupnija, istovremeno nikad više hrane nije završilo u otpadu. Uzme li se u obzir da postoji velik broj ljudi koji nema dovoljno hrane ni za preživljavanje, postaje jasno zašto se važno baviti upravo ovim problemom.

Brzorastuća svjetska populacija, nedostaci u opskrbi hranom, kao i globalni zahtjevi za bioenergijom, glavni su razlozi sve većeg broja istraživanja nusproizvoda i otpada, jer otpad i/ili nusproizvodi iz proizvodnje hrane predstavljaju veće opterećenje za okoliš. Oko 39% otpada nastaje tijekom proizvodnje hrane, a oko 5% u distribuciji (Cvetković i sur., 2020). Upravo otpad iz proizvodnje hrane može potencijalno sadržavati visokovrijedne sastojke te bi se mogao koristiti kao relativno jeftina sirovina u različitim industrijama (Šubarić i Babić, 2019).

Plod paprike u najvećem dijelu čini filet ili meso ploda (81-86%), sjemena loža (9-13%), sjemenka (2-3%) i peteljka (2-3%) (Cvetković i sur., 2020). Tijekom industrijske prerade paprike u proizvode, poput dodataka jelima (npr. ajvara), umaka, priloga, koristi se uglavnom samo filet ili meso ploda, dok ostatak predstavlja otpad i trošak za proizvođača. Cilj ovog diplomskog rada je opisati proizvodnju ulja iz sjemenki paprika hladnim prešanjem, analizirati njegovu kvalitetu te na pogači koja zaostaje nakon hladnog prešanja, primijeniti superkritičnu ekstrakciju CO₂ radi utvrđivanja efikasnosti primjene hladnog prešanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SJEMENKE PAPRIKE

Paprika (*Capsicum annuum* L.) je povrće koje se koristi u prehrani ljudi širom svijeta, a nalazi se na vrhu ukupne godišnje svjetske proizvodnje povrća. Osim što je bogata škrobom, proteinima, mineralima i drugim hranjivim tvarima, paprika sadrži fitokemikalije s antioksidativnim svojstvima koje pozitivno utječu na zdravlje ljudi (Sun i sur., 2007; O'Sullivan i sur., 2010, Matotan i sur., 2018). Svježa paprika, a osobito crvena paprika, dobar je izvor vitamina C i provitamina A. Osim toga, crvena paprika ima visok ukupni sadržaj fenola i flavonoida te stoga visok antioksidativni potencijal (Cvetković i sur., 2022).

Međutim, iako su sami plodovi u središtu mnogih znanstvenih istraživanja, i sjemenke paprike potencijalni su izvor bioaktivnih spojeva koji su također važni u prehrambenoj industriji (Silva i sur., 2013, Matotan i sur., 2018). Sjemenke paprike (*Capsicum annuum* L.) mogu se smatrati održivim izvorom dijetalnih vlakana, ali i drugih makronutrijenata. Prema tome, uzimajući u obzir njihovu vrijednost, one se mogu upotrijebiti za proizvodnju ulja ili ekstrakciju proteina i vlakana (Cvetković i sur., 2022).

2.1.1. KVALITETA SJEMENKI I KEMIJSKI SASTAV

Sjemenke paprika uobičajeni su nusproizvodi prerade paprike u druge proizvode. Kao što je ranije već navedeno, zbog svojih nutritivnih i funkcionalnih karakteristika, sjemenke paprike predstavljaju novu vrijednu sirovinu za proizvodnju prehrambenih proizvoda. Kad je riječ o kemijskom sastavu sjemenki, pokazalo se da sjemenke paprike sadrže velike količine dijetalnih vlakana (34,9%), proteina (24,4%) i ulja (25,6%) (Cvetković i sur., 2022). Sjeme *Capsicum annuum* L. može sadržavati 18-26 % ulja (Jahan i Rahman, 2020).

Ulje sjemenki paprika se može koristiti u prehrani, ali i u farmaceutskoj, kemijskoj i kozmetičkoj industriji. Potvrđeno je da sjemenke imaju visok antioksidativni potencijal zbog toga što sadrže polifenole, karotenoide i terpene (Cvetković i sur., 2020).

2.1.2. ULJE SJEMENKI PAPRIKE

Cvetković i autori po prvi su puta u znanstvenoj literaturi opisali kvalitetu ulja sjemenki paprika sorti „Podravka” i „Slavonka”. Kad je riječ o fizikalno-kemijskim karakteristikama, ovo je ulje u rangu s ostalim jestivim uljima (Cvetković i sur., 2020).

Ulje je narančasto-crvene boje što je dokaz prisutnosti karotenoida (Cvetković i sur., 2020). Karotenoidi djeluju kao antioksidansi, smanjuju oksidativni stres, sprječavaju i štite od kardiovaskularne bolesti te inhibiraju karcinogene stanice (Hernandez-Perez i sur., 2020). Osim karotenoida, ulje sjemenki paprika vrlo je bogato linolnom kiselinom, esencijalnom masnom kiselinom te mnogim drugim bioaktivnim spojevima, uključujući flavonoide, fenole i razne vitamine (Jahan i Rahman, 2020).

Miris i okus ulja sjemenki paprika sorti „Podravka” i „Slavonka” je na svježju, crvenu papriku (*Capsicum annum* L.), očekivane teksture za jestiva ulja. To ga čini vrlo interesantnim za kulinarsku pripremu jela i konzumaciju. Poznato je da na miris i okus djeluje jako puno aromatskih komponenata (aldehidi, ketoni, terpeni itd.), ali aromatski profil spomenutog ulja do sada nije analitički (instrumentalno) obrađen.

Nutritivna kvaliteta ulja sjemenki paprika sorti „Podravka” i „Slavonka”, usporediva je s uljima višeg cjenovnog ranga (Cvetković i sur., 2022).

2.2. PROIZVODNJA ULJA IZ SJEMENKI PAPRIKE

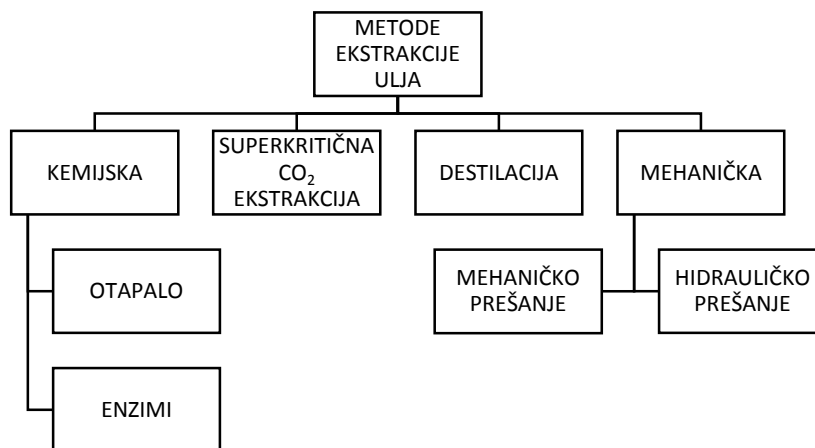
Različitim metodama ekstrakcije, kao što su konvencionalna ekstrakcija organskim otapalima, mehaničko prešanje ili superkrična CO₂ ekstrakcija, od sjemenki paprika se može dobiti ulje sjemenki paprika.

2.2.1. HLADNO PREŠANJE

Postoji više metoda ekstrakcije ulja, a one su prikazane na **Slici 1**. S obzirom da tradicionalne metode ekstrakcije otapalom imaju određenu toksičnost, skupe su i štetne za okoliš, sve više se primjenjuju alternativne metode ekstrakcije – mehanička ekstrakcija. Prednosti mehaničke ekstrakcije ulja jesu jednostavno korištenje, brza realizacija i kraće trajanje procesa, korištenje malih količina sirovog materijala, ekološka prihvatljivost te niske cijene (Cakaloglu i sur., 2018).

Prešanje je upravo jedna od metoda mehaničke ekstrakcije. Metoda mehaničkog prešanja definira se kao sustav odvajanja čvrste i tekuće faze, a koristi se za ekstrakciju ulja iz uljarica s udjelom ulja ispod 20%. Ovisno o tome kakva se temperatura koristi prilikom odvajanja, govorimo o vrućem ili hladnom prešanju (Cakaloglu i sur., 2018).

Stroj za hladno prešanje ima jedan ulaz u koji se stavljaju sjemenke te dva izlaza za dobivanje ulja. Kad je riječ o hladnom prešanju, Cakaloglu i sur. (2018) spominju neke kritične parametre na koje je potrebno paziti prilikom procesa. Riječ je o karakteristikama sirovine (bez nečistoća, sadržaj vlage, sadržaj ulja, vrsta sirovine), brzini doziranja, temperaturi, brzini rotacije u hladnom stanju, kao i prethodna obrada. Budući da prilikom hladnog prešanja nema termičke degradacije bioaktivnih komponenti i zaostatka otapala, a ulje koje je dobiveno zadržava sve bioaktivne komponente (masne kiseline, tokoferoli), ova metoda daje ulje izvrsne kvalitete (Teh i Birch, 2013).



Slika 1 Metode ekstrakcije ulja (Cvetković i sur., 2022)

2.2.2. ODVAJANJE NETOPLJIVIH NEČISTOĆA

Ulje koje je nastalo hladnim prešanjem može sadržavati strane primjese. Strane primjese obuhvaćaju mehaničke (netopljive) nečistoće, vodu i sluzave tvari, koje mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu i senzorska svojstva ulja. Kako bi se spomenute nečistoće izdvojile iz dobivenog ulja, koriste se za to odgovarajuće tehnike – taloženje (sedimentacija) i filtracija (Panak, 2014).

a) TALOŽENJE (SEDIMENTACIJA)

Taloženje je najjednostavniji, ali i najdulji način odvajanja nečistoća (**Slika 2**). Može trajati nekoliko dana, pa čak i tjedana (Dimić, 2005). Ostvaruje se primjenom sile gravitacije ili centrifugalne sile, a upotrebljava se za odvajanje onih čestica iz tekućine koje imaju različitu gustoću od same tekućine. Operacije sedimentacije dijele se na dvije osnovne skupine, a to su ugušćivanje i bistrenje (Herceg, 2011).



Slika 2 Proces taloženja (sedimentacija) (Izvor: autor)

a) FILTRACIJA

Filtracija je najvažnija metoda razdvajanja krutog od tekućeg, a definiramo je kao separacijski proces u kojem se čvrsta faza odvaja od kapljevine pomoću nekog filtarskog sredstva. Filtracija se koristi za bistrenje tekućina uklanjanjem malih količina krutih čestica. Ona se ostvaruje propuštanjem preko filtracijskog materijala, a njegov izbor ovisi o prirodi suspenzije, tipu uporabljenog uređaja za filtraciju, kao i o cijeni (Herceg, 2011).

Kad govorimo o tipovima filtracije, Herceg (2011) razlikuje klasičnu i membransku filtraciju. Za klasičnu filtraciju karakteristično je da tijekom prolaska suspenzije kroz filter, prve čestice ostaju zarobljene u filtarskom sredstvu, a rezultat je smanjenje područja kroz koje tekućina može protjecati. Drugim riječima, dolazi do stvaranja tzv. „kolača“ na površini filtarskog sredstva, što povećava otpor protoka tekućine. Međutim, u odnosu na membransku filtraciju, kod klasične filtracije porozni filtarski kolač sastavni je dio filtera te je potreban za dobru i brzu filtraciju (Herceg, 2011).

Uz klasičnu, pojam filtracije obuhvaća i membranske separacijske procese. Membranski se procesi zasnivaju na primjeni semipermeabilnih membrana koje imaju

selektivnu sposobnost propuštanja, odnosno zadržavanja, molekula pojedinih tvari (Lovrić, 2003). U tom slučaju pomoću polupropusne membrane dolazi do odvajanja dviju ili više komponenti, s time da se jedna ili više komponenata giba kroz membranu brže od ostalih. Membranski procesi koji se najčešće koriste u prehrambenoj industriji jesu reverzna osmoza (RO), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) te mikrofiltracija (MF) (Herceg, 2011).

2.3. SUPERKRITIČNA CO₂ EKSTRAKCIJA

Kao što je ranije spomenuto, u odnosu na ekstrakciju organskim otapalima, hladno prešanje nudi ulje neusporedivo bolje kvalitete. Carr (1997) ističe da materijal koji se procesira postupkom hladnog prešanja mora biti u potpunosti kvalitetan i bez stranih primjesa te za njega nije potrebna dodatna rafinacija. Unatoč tome što se ova metoda pokazala kvalitetnom, u novije se vrijeme sve više koristi ekstrakcija superkritičnim fluidima.

Operaciju prijenosa tvari koja je bazirana na činjenici da pojedini plinovi postaju izuzetno dobra otapala za određene vrste kemijskih spojeva u blizini svoje kritične točke ili u superkritičnom području, nazivamo ekstrakcija superkritičnim fluidima (eng. *Supercritical fluid extraction* – SFE) ili superkritična ekstrakcija (Jokić, 2011).

Postoji pet uzastopnih faza u kojima se odvija proces ekstrakcije superkritičnim fluidima (Jokić, 2011):

1. difuzija superkritičnog fluida do površine čestice kroz film fluida koji je okružuje;
2. prodiranje i difuzija superkritičnog fluida kroz vanjski sloj sfernog omotača, krutog, inertnog materijala;
3. kontakt superkritičnog fluida s otopljenom tvari na površini neizreagirane jezgre i ekstrakcija otopljene tvari;
4. difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritičnom fluidu kroz sloj vanjskog sfernog omotača krutog inertnog materijala na vanjsku površinu čestice;
5. difuzija otopljene tvari (ulja) u superkritičnom fluidu kroz film superkritičnog fluida koji okružuje česticu u glavnu struju fluida.

Superkritični fluidi (eng. *Supercritical fluids* - SCF) su tvari čiji su tlakovi i temperature iznad svoje kritične vrijednosti, a za njihova svojstva karakteristično je da se mogu mijenjati u

širokom rasponu. Koriste se za šaržne ekstrakcije krutih tvari, frakcioniranje te za adsorpcijsko i kromatografsko odvajanje (Brunner, 2005). U superkritičnom stanju postoji samo jedna faza u kojem fluid nije ni tekućina, ni plin, a opet ima moć otapanja poput tekućina i snagu prijenosa karakterističnu za plinove (Askin i Ötles, 2005).

Najčešći SCF koji se koristi jest ugljikov dioksid (CO_2). On ne samo da je jeftin i visoke čistoće, već je siguran za rukovanje i fiziološki ispravan (Brunner, 2005). Superkritični CO_2 izuzetno je poželjno otapalo u separacijskim procesima, a ponajviše zbog njegovih dobrih karakteristika. Neotrovan je, nezapaljiv, bez okusa i mirisa, lako dostupan u većim količinama, siguran i ekološki prihvatljiv. Prema tome, ovakva ekstrakcija spada u „čiste tehnologije“, a kao takva zauzima važno mjesto u prehrambenoj industriji (Aladić, 2015).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je proizvesti ulje iz sjemenki paprike mješavine sorti „Podravka“ i „Slavonka“ primjenom dvostupanjske ekstrakcije i analizirati njegovu kvalitetu. Dodatno se ispitala efikasnost postupka, kroz iskorištenje zaostalog ulja u pogači (nusprodukta hladnog prešanja ulja sjemenki paprika), pomoću ekološki prihvatljivog otapala CO₂ na uređaju za ekstrakciju superkričnim fluidima pri tlaku od 300 bara i temperaturi od 40 °C.

Dvostupanjska ekstrakcija se sastojala od: 1. postupak hladnog prešanja sjemenki na laboratorijskoj pužnoj preši, a nakon toga, 2. postupak ekstrakcije ulja iz pogače (koja zaostaje nakon prešanja) primjenom superkričnog CO₂.

Analize kvalitete ulja (sjemenki paprika i ulja iz pogače) uključivale su: peroksidni broj, udio slobodnih masnih kiselina, udio vlage, netopljive nečistoće (primjenom međunarodnih standardnih metoda), sastav masnih kiselina ulja (primjenom plinske kromatografije s plamenoionizacijskim detektorom (GC-FID) i sastav isparljivih (aromatskih) komponenti (primjenom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (HS-SPME) i plinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom (GC/MS)).

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. MATERIJAL

Očišćena, osušena i nesamljevena sjemenka paprike (*Capiscum annuum* L.) sorti „Podravka“ i „Slavonka“, korištena je kao sirovina za proizvodnju hladno prešanog ulja sjemenki paprika (**Slika 3**). Sjemenke paprike dobivene su od tvornice Podravka d.d. 2021. godine.



Slika 3. Sušene sjemenke paprike (Izvor: Podravka d.d.)

Kemikalije: metanolna otopina kalij hidroksida, petrol-eter, natrij tiosulfat, ledena octena kiselina, kloroform, kalijev jodid, otopina škroba, smjesa etera i etanola, fenolftalein, natrijeva lužina, proizvođača GRAM-MOL doo, Zagreb, Hrvatska.

Uređaji:

- Laboratorijska pužna preša (KOMET, screw oil expeller Ca 59 G, Hrvatska)
- Superkritični CO₂ ekstraktor (konstruiran na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku, Hrvatska)
- Uređaj za plinsku kromatografiju/masenu spektrometriju (GC/MS; Agilent Technologies II7890B/5977A, SAD)
- Uređaj za plinsku kromatografiju s plameno ionizacijskim detektorom (GC-FID-2010 Plus, Shimadzu)
- Mlin (Retsch GM 200, Njemačka)
- Magnetna miješalica (Heidolph MR Hei-Standard) i uređaj za preciznu kontrolu temperature (Heidolph EKT Hei-Con, Njemačka)

3.2.2. METODE

3.2.2.1. HLADNO PREŠANJE

Iz sjemenki paprike postupkom hladnog prešanja na laboratorijskoj pužnoj preši (KOMET, screw oil expeller Ca 59 G, prikazanoj na **Slici 4**), proizvedeno je sirovo ulje. Pužna preša se sastoji od dozirnog lijevka, komore za prešanje (koja se sastoji od glave preše s promjenjivim otvorima za pogaču različitih promjera), puža preše, elektromotora pogonjenog reduktorskim mehanizmom s automatskom kontrolom broja okretaja te grijača glave preše s automatskom kontrolom temperature grijanja. Sjemenke je u početku potrebno dodavati postupno kako bi se izbjeglo začepljenje glave preše. Postupak prešanja provodio se pri veličini otvora glave pužne preše (8 mm). Dobiveno sirovo ulje se profiltriralo uz pomoć Büchnerovog lijevka te se potom bistro ulje odvojilo od taloga u upakiralo u tamne bočice.



Slika 4 Laboratorijska kontinuirana pužna preša (Izvor: autor)

3.2.2.2. SUPERKRITIČNA CO₂ EKSTRAKCIJA

Nakon hladnog prešanja iz pogače je ekstrahirano zaostalo ulje pomoću supekritičnog CO₂ kao otapala na uređaju za ekstrakciju superkritičnim fluidima, prikazanim na **Slici 5**. Prije ekstrakcije pogače, pogača je usitnjena mlinom prikazanim na **Slici 6**. Pogača dobivena postupkom hladnog prešanja (**Slika 7**) mljevena je 30 sekundi na 4000 okretaja u minuti.

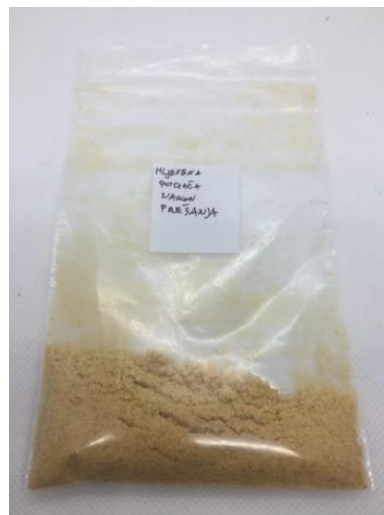


Slika 5 Uređaj za superkritičnu CO₂ ekstrakciju (Izvor: autor)



Slika 6 Mlin (Retsch GM 200) (Izvor: autor)

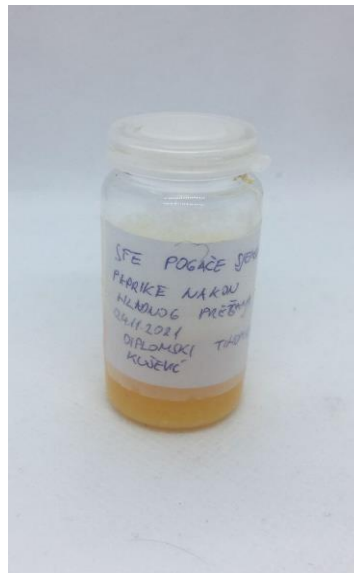
U ekstraktor je stavljeno 100 g samljevene pogače. Uvjeti ekstrakcije bili su: temperatura od 40 °C, tlak od 300 bara, tlak separacije od 15 bara te protok CO₂ 1,4 kg/h. Vrijeme ekstrakcije iznosilo je 1 h i 15 min. Na **Slici 8** prikazana je ista pogača nakon superkritične CO₂ ekstrakcije, dok **Slika 9** prikazuje ekstrahirano ulje.



Slika 7 Mljevena pogača nakon hladnog prešanja (Izvor: autor)



Slika 8 Mljevena pogača nakon superkritične CO₂ ekstrakcije (Izvor: autor)



Slika 9 Ulje iz pogače dobiveno superkritičnom CO₂ ekstrakcijom

3.2.2.3. METODE ISPITIVANJA KVALITETE SJEMENKI, ULJA SJEMENKI PAPRIKE I POGAČE

3.2.2.3.1 ODREĐIVANJE UDJELA ULJA U SJEMENKAMA I U POGAČI

Udio ulja u sjemenkama paprika sorti „Podravka” i „Slavonka” kao i u pogači nakon hladnog prešanja, određen je standardnom metodom ekstrakcija ulja po Soxhletu. Otapalo korišteno u ovom postupku je petrol-eter. Ekstrakcija uzorka provodi se u odgovarajućoj aparaturi, koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila. Na osušenu i izvaganu tikvicu stavlja

se ekstraktor s tuljkom u kojem je uzorak. Dodano je otapalo, pričvršćeno hladilo i provedena ekstrakcija do iscrpljenja uzorka. Otapalo se na kraju predestilira, a zaostalo ulje u tikvici se suši i važe.

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

a – masa tikvice sa uljem (g)

b – masa prazne tikvice (g)

c – masa uzorka koji se ispituje (g)

3.2.2.3.2 ODREĐIVANJE KVALITETE ULJA SJEMENKI PAPRIKE

1. ODREĐIVANJE PEROKSIDNOG BROJA (Pbr)

Peroksidni broj predstavlja indikator svježine, odnosno užeglosti neke masti ili ulja, a definira se kao cm^3 0,002 M otopine natrij tiosulfata potrebnog za redukciju one količine joda koju oslobodi 1 g masti ili ulja iz kalij jodida (KI).

$$\text{Pbr} = \frac{(a-b)*5}{c}$$

a → cm^3 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošeni za glavnu probu

b → cm^3 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošeni za slijepu probu

c → masa uzorka (g)

Oko 1 g masti ili ulja odvagano je u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 cm^3 , s točnošću od $\pm 5 \text{ mg}$, i dodano je 10 cm^3 smjese ledene octene kiseline i kloroforma (u odnosu 3:2). Potom je promiješano, a zatim je stavljeno $0,2 \text{ cm}^3$ otopine KI. Nakon što je promućkano rukom, razrijeđeno je sa 20 cm^3 prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Prije nego što je titrirano sa otopinom 0,01 M natrijevog tiosulfata, dodano je $0,5 \text{ cm}^3$ otopine škroba. Na isti je način obavljena i slijepa proba, ali bez dodatka ulja. Korišteni reagensi prilikom određivanja peroksidnog broja su smjesa ledene octene kiseline i kloroforma (u odnosu 3:2), hladno zasićena otopina KI, svježe pripremljena – 14 g KI otopljeno je u 10 cm^3 svježe kuhane i ohlađene vode, 0,01 M otopina natrij tiosulfata i 1%-tna otopina škroba.

2. ODREĐIVANJE SLOBODNIH MASNIH KISELINA (SMK)

Masti i ulja, osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerole, sadrže uvijek i određenu kiselinu slobodnih masnih kiselina. Udio slobodnih masnih kiselina u ulju ili masti ovisi o uporabljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja te se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili postotak oleinske kiseline.

U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm³ odvagano je 5 g ulja, a zatim je ulje preliveno sa 50 cm³ neutralne smjese etera i etanola. Potom je smjesa promućkana te je dodano nekoliko kapi otopine fenolftaleina i titrirano sa 0,1 M otopine natrijeve lužine (NaOH) do promjene boje. Pri titriranju 0,1 M vodenom otopinom NaOH, količina etanola u smjesi s eterom treba za 1/5 biti veća od količine upotrijebljene 0,1 M otopine NaOH, da bi se izbjeglo stvaranje sapuna.

Kiselinski stupanj (KS) = cm³ 1 M NaOH (KOH) potrebnog za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100g masti ili ulja

$$KS = \frac{b \cdot 100}{a \cdot 10} = \frac{10 \cdot b}{a} \quad \% \text{ SMK} = \frac{10 \cdot b}{a} * 0,282 \text{ (\% oleinska kiselina)}$$

a → masa uzorka (g)

b → cm³ 0,1 M NaOH (KOH)

3. ODREĐIVANJE VLAGE

Količina vlage (vode) i isparljivih (hlapljivih) tvari važan je pokazatelj kvalitete sirovih i rafiniranih biljnih ulja. Kod sirovih ulja prisustvo vlage se smatra „nečistoćom“ te je njenu količinu u ulju važno poznavati zbog ekonomskog interesa. Zbog prisustva vlage u ulju, pri određenim uvjetima, može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira porastom kiselosti ulja, tj. povećava se udio slobodnih masnih kiselina, čime se pogoršava kvaliteta ulja. Također, veća količina vlage u ulju može dovesti do zamućenja ulja što dovodi do smanjenja njegove estetske vrijednosti.

Određivanje vlage u ulju napravljeno je u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Metoda za određivanje vlage i isparljivih tvari u ulju temeljena je na isparavanju vode i hlapljivih tvari iz ulja zagrijavanjem na sušioniku pri točno definiranim uvjetima. Dolazi do gubitka mase (izražen u %), pri zagrijavanju na 103 ± 2 °C do konstantne mase. Gubitak mase utvrđuje se mjerenjem. Aparatura koja je korištena za određivanje vlage

u ulju jest staklena posudica sa poklopcem, električni sušionik, eksikator i analitička vaga, dok je od kemikalija korišten kvarcni pijesak.

$$\% \text{ vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100$$

m_0 → masa staklene posudice (g);

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

m_2 → masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g)

4. ODREĐIVANJE NETOPLJIVIH NEČISTOĆA

Sadržaj netopljivih nečistoća određuje se prema ISO 663:1992. Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne tvari ili organski sastojci (dijelovi biljke uljarice). Također, mogu se naći u uljima i mastima razni ugljikohidrati, tvari s dušikom, smole, Ca-sapuni, oksidirane masne kiseline, laktoni masnih kiselina, hidroksi masne kiseline i njihovi gliceridi. Za ove spojeve karakteristično je da se ne otapaju u organskim otapalima, kao što se otapaju trigliceridi (ulja i masti).

Netopljive nečistoće su karakteristične za sirova biljna ulja i njihova količina je limitirana odgovarajućim standardima za određenu vrstu ulja. Udio netopljivih nečistoća u ulju dobre kvalitete je često niži od 0,03 %. Količina netopljivih nečistoća, kao uvjet kvalitete ulja, limitirana je kod jestivih, nerafiniranih i hladno prešanih ulja određenim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012).

Postupak rada uključuje stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje kojeg je potrebno osušiti u sušioniku na 103 °C u 30 minuta, ohladiti u eksikatoru i izvagati. U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL sa brušenim grlom i čepom dodano je 20 g sirovog ulja i 100 mL otapala (petrol-eter). Začepljeno je i dobro promućkano te ostavljeno da stoji pri 20 °C, u trajanju 20 do 30 minuta. Nadalje, sastavljena je aparatura za vakuum filtraciju i filtriran je sadržaj Erlenmeyerove tikvice, uz ispiranje više puta s manjom količinom otpala, tako da ukupan utrošak otapala iznosi 200 mL. Isto tako, stakleni je filter-lijevak neko vrijeme ostavljen na zraku (da ishlapi otapalo), zatim osušen u sušioniku na 103 °C tijekom jednog sata, ohlađen u eksikatoru te izvagan i ponovo dosušivan 30 minuta. Postupak je ponavljan do konstantne mase.

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} * 100$$

m_0 → masa uzorka (g)

m_1 → masa osušenog filter-lijevka (g)

m_2 → masa filter-lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g)

3.2.2.4. SASTAV MASNIH KISELINA ULJA SJEMENKI PAPRIKE PLINSKA KROMATOGRAFIJA S PLAMENOIONIZACIJSKIM DETEKTOROM (GC-FID)

Priprema metilnih estera masnih kiselina provedena je prema normi HRN EN ISO 5509:2000. Odvagano je 100 mg ekstrahiranog uzorka masti, dodano 10 mL heksana i mućkano je u tresilici dok se sva mast nije otopila. Za pripravu metilnih estera masnih kiselina, dodano je 200 μ L 2M metanolne otopine kalij hidroksida (bazno katalizirana transesterifikacija). Uzorci su mućkani 30 s, a nakon toga centrifugirani 15 min na 3000 rpm i temperaturi od 15 °C. Prije injektiranja u plinski kromatograf, 200 μ L uzorka je filtrirano kroz PTFE filter.

Pripravljeni metilni esteri masnih kiselina analizirani su plinskom kromatografijom prema normi HRN EN ISO 5508:1995. Korišten je plinski kromatograf 7890B po pri uvjetima metode prikazanim u **Tablici 1**.

Tablica 1. GC/FID uvjeti za određivanje sastava masnih kiselina

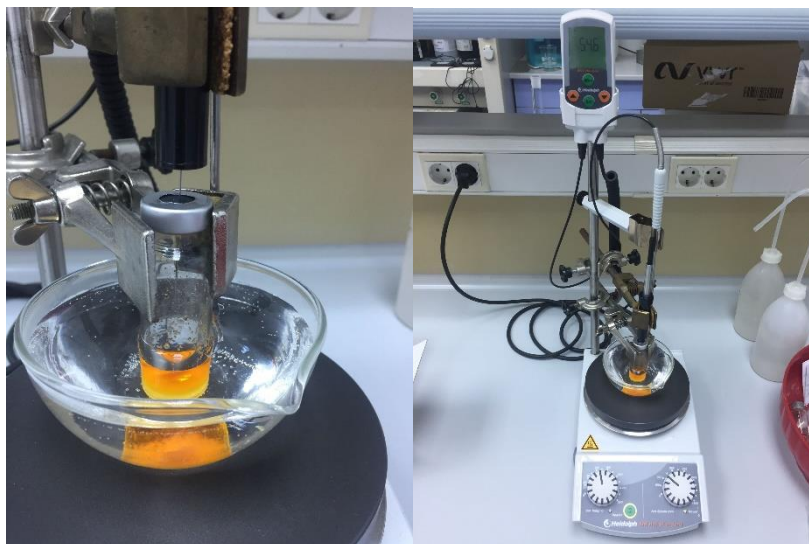
| | |
|---|---|
| Kolona: | Kapilarna kolona HP88 100 x 0,25 mm x 0,20 μ m (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD) |
| Detektor: | FID detektor |
| Autoinjektor: | Agilent 7683 A |
| Temperatura injektora: | 250 °C |
| Volumen injektiranja: | 1 μ l |
| Split / splitless mod: | Split 1:50 |
| Plin nosač i protok: | Helij 5.0; 2 ml/min |
| Temperaturni program: | 120 °C, 1 min; 10 °C/min do 175 °C zadržavanje 10 min; 5 °C / min do 210 °C zadržavanje 5 min; 5 °C/min do 230 °C zadržavanje 5 min |
| FID parametri: | Helij 40 ml/min; Zrak 450 ml/min; Dušik 30 ml/min |
| Vrijeme uravnoteženja kolone između analiza: | 2 minute na 120 °C |

Metilni esteri masnih kiselina identificirani su usporedbom s vremenima zadržavanja (engl. *retention time*) 37 metil estera masnih kiselina standardne smjese analizirane pri istim uvjetima. Uz uzorke i standard, pri svakoj analizi korišten je i certificirani referentni materijal, pripremljen i analiziran na isti način kao i uzorci. Rezultat je izražen kao postotak (%) pojedine masne kiseline u odnosu na ukupno određene masne kiseline. Granica detekcije metode je bila 0,1 %. Vrijednosti utvrđene u validacijskom postupku za parametar istinitosti su uspoređivane sa kriterijem definiranim Pravilnikom o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (NN 2/2005), koji za dokazivanje istinitosti pri udjelu mase >10 µg/kg može odstupati od -20 % do +10 % u odnosu na certificiranu vrijednost.

3.2.2.5. MIKROEKSTRAKCIJA VRŠNIH PARA NA KRUTOJ FAZI (HS-SPME)

Za izdvajanje isparljivih (hlapivih) komponenata (aroma) iz ulja sjemenki paprike, koristila se metoda mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME), koja se ujedno koristila za injektiranje (ubacivanje) uzorka za analizu na uređaju GC-MS (engl. Gas Chromatography - Mass Spectrometry).

SPME držač s dva vlakna (divinil-benzen/karboksen/polidimetilsiloksan (DVB/CAR/PDMS) i polidimetilsiloksan/divinilbenzen (PDMS/DVB)), su bili kondicionirani prema Supelco Co. uputama prije ekstrakcije. Ulje (1g) stavljeno je odvojeno u staklene bočice (5 mL) koje su hermetički zapečaćene pomoću PTFE/silikonskih čepova. Bočice su držane u vodenoj kupelji (60 °C) tijekom 15 min stabilizacije i ekstrakcije pomoću HS-SPME 45 min (**Slika 10**). Nakon ekstrakcije, SPME vlakno je izvučeno i umetnuto u GC-MS injektor (250 °C) za termičku desorpciju (6 min).



Slika 10 Postupak mikroekstrakcije na čvrstoj fazi na magnetnoj miješalici (Heidolph MR Hei-Standard) uz pomoć uređaja za preciznu kontrolu temperature (Heidolph EKT Hei-Con)

(Izvor: autor)

3.2.2.6. ODREĐIVANJE ISPARLJIVIH KOMPONENTI ETERIČNIH ULJA SJEMENKI PAPRIKE

PLINSKA KROMATOGRAFIJA S MASENOM SPEKTROMETRIJOM (GC-MS)

Plinska kromatografija (engl. Gas Chromatography) najčešća je korištena tehnika odjeljivanja smjesa isparljivih spojeva. U plinskoj kromatografiji uzorak se prevodi u isparljivo stanje i nošen plinom nosačem (helij) prolazi kroz kromatografsku kolonu, pri čemu se vrši razdvajanje na temelju temperaturnog gradijenta. Na izlazu iz kolone nalazi se detektor koji registrira prisutnost supstance u uzorku, pri čemu uređaj automatski bilježi rezultate u obliku kromatograma. Spektometrija masa (engl. Mass Spectrometry) je metoda u kojoj se molekule ioniziraju (raspadaju i nastaju pozitivno nabijeni ioni) pomoću ionskog izvora, a potom se ioni razdvajaju prema njihovoj masi. Postupak se primjenjuje za određivanje relativnih molekulskih masa, a preko njihovih molekulskih formula. Kombinacijom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom (GC-MS), stvorena je jedna od najmoćnijih instrumentalnih metoda koja se danas koristi u analitičkoj kemiji. Ona omogućava dobivanje maksimuma podataka, uz korištenje minimalne količine materijala. Dok plinska kromatografija omogućava vrlo efikasno razdvajanje komponenata iz najsloženijih smjesa organskih spojeva, maseni spektrometar specifično detektira sastav izdvojenih komponenata. Na **Slici 11** nalazi se uređaj za plinsku

kromatografiju i masenu spektrometriju, koji je korišten za analizu isparljivih komponenti ulja paprike.



Slika 11 Uređaj za plinsku kromatografiju Agilent Technologies 7890B s masenim detektorom Agilent Technologies 5977A (Izvor: autor)

Za analizu isparljivih komponenti eteričnih ulja paprike korišten je kromatograf tvrtke Agilent Technologies 7890 B s maseno-selektivnim detektorom Agilent Technologies 5977 A, spojenim na računalo. Separacija komponenti provedena je na kapilarnim kolonama H5-5MS (dužine 30 m, promjera 0,25 mm, debljine sloja stacionarne faze 0,25 μm , J&W, SAD). U **Tablici 2** prikazani su uvjeti rada plinskog kromatografa.

Tablica 2. Uvjeti rada plinskog kromatografa

| | |
|-------------------------------------|--|
| Temperaturni program kolone: | 2 min izotermno na 70 °C, zatim porast temperature od 200 °C |
| Energija ionizacije: | 70 eV |
| Temperatura ionskog izvora: | 230 °C |
| Interval snimanja masa: | 45-450 masenih jedinica |

Za svaki analizirani uzorak eteričnih ulja paprike, kao rezultat GC-MS analize dobiveni su sljedeći podaci:

- kromatogram ukupne ionske struje;
- naziv spoja ili spojeva čiji spektar ili spektri su najbliži spektru nepoznate komponente pojedinog pika iz kromatograma ukupne ionske struje; sličnosti spektara koji se uspoređuju izraženi su vjerojatnošću u postotcima;
- vrijeme zadržavanja pojedine komponente;
- relativni udio pojedine komponente izražen u postotcima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Početne karakteristike (udio ulja i vlage) sjemenke paprike sorti „Podravka” i „Slavonka” prikazane su u **Tablici 3** i napravljena je usporedba s istraživanjima drugih autora kad je riječ o udjelu ulja. Udio vlage u sjemenki paprike iznosi 4,15%. Prisutna količina ulja u sirovini sjemenke određena je metodom po Soxhletu, koja je standardna metoda prilikom određivanja slobodnih masti i ulja u uzorcima. Cvetković i sur. (2022), kao i Jarret i sur. (2013), u svojim radovima spominju različita istraživanja u kojima je ispitivan udio ulja u sjemenkama paprike, a ona pokazuju da udio ulja u sjemenkama ovisi o vrsti i sorti paprike. Drugim riječima, udio ulja u sjemenkama paprike varira između 18,3 % do 24 %, odnosno 21,1 % do 28,1 %. U tablici 3 su navedene i neke druge sorte paprika te je prikazan i njihov udio ulja dobiven iz sjemenki. Udio ulja u sjemenkama paprike mješavine sorti „Podravka” i „Slavonka” iznosio je 28 %, što pokazuje da sjemenke *Capsicum annum L.* sadrže znatno veći udio ulja u usporedbi s ostalim dostupnim literaturnim izvorima. Iz istraživanja drugih autora vidljivo je kako sorta *Capsicum pubescens* ima najmanji udio ulja u sjemenkama (Jarret i sur., 2013).

Ipak, neki drugi autori (Reddy i Sarojini, 1987) u svojim istraživanjima objavljuju podatak da udio ulja u sjemenkama paprike iznosi 12-26 %. Yilmaz i sur. (2015), istražujući fizička i kemijska svojstva *Capia* sjemenke paprike, dobili su udio ulja od 13,57 %. Bez obzira na spomenuto, ipak se svi autori slažu da razlika u udjelu ulja može postojati, kako zbog same sorte paprike, tako i zbog poljoprivredne prakse.

Tablica 3 Udio ulja i vlage u sjemenkama paprike

| Naziv | Udio ulja (%) | Udio vlage (%) |
|---|---------------|----------------|
| <i>Capsicum annum L.*</i> | 28,00 | 4,15 |
| <i>Capsicum annum var. annum**</i> | 28,08 | / |
| <i>Capsicum annum var. glabriusculum**</i> | 21,06 | / |
| <i>Capsicum baccatum var.pendulum**</i> | 24,35 | / |
| <i>Capsicum pubescens**</i> | 18,26 | / |
| *sjemenke korištene u ovom istraživanju | | |
| ** istraživanjima drugih autora (Jarret i sur., 2013) | | |

U **Tablici 4** prikazani su osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja sjemenki paprike sorti „Podravka” i „Slavonka”, a svi dobiveni rezultati u skladu su s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019). Udio vlage u hladno prešanom ulju iznosi 0,073 %, a prema članku 11. Pravilnika stoji da hladno prešano ulje mora sadržavati najviše 0,40 % vode. U istoj tablici prikazani su rezultati peroksidnog broja koji iznosi 0,520 mmol O₂/kg, a ne smije biti veći od 7 mmola O₂/kg. Postotak slobodnih masnih kiselina (oleinske kiseline) u hladno prešanom ulju sjemenki je 0,140 % oleinske kiseline, dok udio netopljivih nečistoća iznosi 0,022 %.

Tablica 4 Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja sjemenki paprike sorti „Podravka” i „Slavonka”

| Broj | Ispitivani parametri | Dobiveni rezultati |
|------|-----------------------------|--------------------|
| 1. | Udio vlage (%) | 0,073 |
| 2. | Pbr (mm O ₂ /kg) | 0,520 |
| 3. | SMK (% oleinske kiseline) | 0,140 |
| 4. | Netopljive nečistoće (%) | 0,022 |

Pbr – peroksidni broj; SMK – slobodne masne kiseline

Tablica 5 prikazuje rezultate analize sastava masnih kiselina u hladno prešanom ulju sjemenki paprike sorti „Podravka” i „Slavonka”, metodom plinske kromatografije s plamenoionizacijskim detektorom (GC-FID). Ispitivanje se provodilo paralelno na dva uzorka ulja sjemenki paprike (interne oznake 1SU i 2SU), s ciljem potvrđivanja ponovljivosti rezultata. Pokazalo se da ulje sjemenki paprike sadrži velik postotak linolne kiseline (80,18 %), koja je ujedno i najdominantnija. Ostale kiseline prisutne su u znatno manjem udjelu (10,12 % palmitinske kiseline, 7,26 % oleinske kiseline te 2,44 % stearinske kiseline).

Cvetković i sur. (2022) u svome radu također analiziraju sastav masnih kiselina hladno prešanog ulja sjemenki paprike, ali i ulja dobivenog superkričnom CO₂ ekstrakcijom. I njihovi rezultati prikazuju da je u hladno prešanom ulju najdominantnija linolna kiselina u iznosu 77,7 % (paprika „Slavonka”) te 75,4 % (paprika „Podravka”). Isto tako, ostale su masne kiseline prisutne u značajno manjim udjelima (oko 11 % palmitinske kiseline, oko 9 % oleinske kiseline te oko 3 % stearinske kiseline). Još jedno istraživanje koje potvrđuje dobivene rezultate jest

istraživanje Yilmaza i sur. (2015). Naime, u njihovom je istraživanju također ispitivano hladno prešano ulje sjemenki paprike. U ulju je pronađeno 16 različitih masnih kiselina, od kojih su njih četiri činile većinu. Riječ je ponovo o istim kiselinama (palmitinskoj, stearinskoj, oleinskoj i linolnoj), a udio najdominantnije linolne kiseline iznosio je 71,1 %.

Tablica 5 Analiza sastava masnih kiselina u hladno prešanom ulju sjemenki paprike sorti „Podravka“ i „Slavonka“ metodom GC-FID

| Interne oznake uzoraka ulja | Masna kiselina (%) | | | |
|--------------------------------|--------------------|-------|------------|----------|
| | C16:0 | C18:0 | C18:1n9t+c | C18:2n6c |
| 1SU | 10,12 | 2,44 | 7,26 | 80,18 |
| 2SU | 9,96 | 2,43 | 7,53 | 80,08 |

C16:0 – palmitinska kiselina; C18:0 – stearinska kiselina; C18:1 – oleinska kiselina, C18:2 – linolna kiselina

U **Tablici 6** prikazani su rezultati analize isparljivih komponenata (aroma) ulja sjemenki paprike sorti „Podravka“ i „Slavonka“, metodom mikroekstrakcije na čvrstoj fazi (HS-SPME) i analizom profila plinskom kromatografijom -spektrometrijom masa (GC-MS). U vršnim parama ulja sjemenki paprike izoliranim korištenjem sivog vlakna identificirano je 19 spojeva, što predstavlja 90,19 % od ukupnih hlapljivih spojeva.

Glavni spoj prisutan u najvećoj mjeri je (*E*)- β -ocimen, čiji postotak iznosi 39,98 %. Slijede ga octena kiselina sa svojih 8,52 %, etanol (7,86 %) te 2-metilbutanal (6,20 %), dok su ostali spojevi prisutni u znatno manjoj mjeri. β -Ocimen je terpen koji se nalazi u mnogim vrstama voća i aromatičnog bilja. Značajan je po svojoj slatkastoj, zeljastoj i drvenastoj aromi. Vjeruje se da ocimen ima niz ljekovitih karakteristika. Istraživanja pokazuju da ocimen djeluje protuupalno te da ima snažna protugljivična, ali i antivirusna svojstva (Trtanj, 2022; Farre-Armengol i sur., 2017).

Tablica 6 Analiza isparljivih komponenata (aroma) ulja sjemenki paprike sorti „Podravka“ i „Slavonka“ metodom HS-SPME/GC-MS

| Broj | Spojevi | Rt (s) | udio (%) |
|--|---|--------|----------|
| 1. | etanol | 1,555 | 7,86 |
| 2. | etanetiol | 1,631 | 4,67 |
| 3. | octena kiselina | 1,694 | 8,52 |
| 4. | 3-metilbutanal | 1,934 | 2,92 |
| 5. | 2-metilbutanal | 1,981 | 6,20 |
| 6. | heptan | 2,116 | 4,39 |
| 7. | acetoin | 2,185 | 0,00 |
| 8. | pentan-1-ol | 2,310 | 1,81 |
| 9. | butan-2,3-diol* | 2,647 | 3,24 |
| 10. | butan-1,3-ediol* | 2,741 | 2,20 |
| 11. | heksanal | 2,875 | 2,80 |
| 12. | 2-metilbutanska kiselina | 3,340 | 1,22 |
| 13. | dimetil sulfid | 3,505 | 0,92 |
| 14. | heksan-1-ol | 3,760 | 1,23 |
| 15. | benzaldehyd | 5,760 | 0,23 |
| 16. | (Z)- β -ocimen | 7,941 | 0,63 |
| 17. | fenilacetaldehyd | 8,175 | 0,47 |
| 18. | (E)- β -ocimen | 8,287 | 39,98 |
| 19. | (E,E)-2,6-dimetil-1,3,5,7-oktatetraen (Cosmene) | 11,282 | 0,90 |
| **točan izomer nije identificiran | | | |
| *Rt – retencijsko vrijeme (vrijeme između injektiranja uzorka i pojave signala na detektoru) | | | |

Ulje sjemenki paprike može se dobiti raznim metodama, a neke od njih već su ranije navedene. Primijenjena metoda ima izravan utjecaj na kvalitetu i količinu dobivenog ulja (Cvetković i sur., 2022). U **Tablici 7** prikazana je masa pogače, kao i masa zaostalog ulja iz pogače dobivenog superkričnom CO₂ ekstrakcijom. Iz pogače mase 100,04 g ekstrahirano je

9,15 g ulja, što pokazuje da metodom hladnog prešanja nije moguće ulje ekstrahirati u potpunosti, odnosno da značajan dio ulja zaostaje u pogači. Drugim riječima, iako su ulja dobivena mehaničkim prešanjem dobre kvalitete, ne mogu se u potpunosti izdvojiti metodom hladnog prešanja. Prema tome, s ciljem iskorištenja zaostalog ulja iz pogače, može se koristiti metoda superkritične CO₂ ekstrakcije, koja se ovdje pokazala učinkovitom. Nakon primjene ove metode, udio zaostalog ulja u pogači iznosi samo 0,128 %.

U novije se vrijeme superkritična CO₂ ekstrakcija sve više koristi kao metoda dobivanja ulja iz sjemenki, iako je to još uvijek relativno nova metoda u ekstrakciji jestivih ulja, ponajviše zbog vrlo visokih investicijskih troškova opreme i velike potražnje za energijom (Cvetković i sur., 2022).

Tablica 7 Udio ulja u pogači nakon primjene superkritične CO₂ ekstrakcije (SFE)

| Uzorak | Rezultati |
|--|-----------|
| Masa pogače (g) | 100,04 |
| Masa ulja u pogači nakon SFE (g) | 9,15 |
| Udio zaostalog ulja u pogači nakon SFE (%) | 0,128 |

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu ispitivanja kvalitete hladno prešanog ulja **sjemenki paprike mješavine sorti "Podravka" i "Slavonka"** te iskorištenja zaostalog ulja iz pogače, doneseni su sljedeći zaključci:

1. Udio ulja sjemenki paprike mješavine sorti "Podravka" i "Slavonka" od tvornice Podravka d.d. 2021. godine iznosi 28% te je u skladu s udjelom ulja u sjemenkama paprike dobivenih iz dostupnih literaturnih podataka.
2. Ulje sjemenki paprike dobiveno hladnim prešanjem odgovara zahtjevima Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) kad se ispituju sljedeći parametri: udio vlage, Peroksidni broj, slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline) te netopljive nečistoće.
3. Kod ispitivanja analize sastava masnih kiselina u ulju sjemenki paprike postupkom hladnog prešanja, utvrđeno je da je linolna kiselina dominantna kiselina (u udjelu od 80,18%). Ostale masne kiseline zastupljene su u manjim udjelima (palmitinska kiselina 10,12%, oleinska kiselina 7,26% te stearinska kiselina 2,44%) .
4. U hladno prešanom ulju sjemenki paprike analizom isparljivih komponenata (aroma), pronađeno je 19 spojeva, od čega je glavni i najzastupljeniji spoj β -ocimen (terpen) 39,98% udjela. β -ocimen u aromatskom smislu je kombinacija cvjetnih, citrusnih, drvenastih nota, a inače je riječ je o spoju koji djeluje protuupalno te ima snažna protugljivična, ali i antivirusna svojstva, što može doprinijeti kvaliteti samog ulja.
5. Superkritičnom CO₂ ekstrakcijom moguće je skoro u potpunosti ekstrahirati zaostalo ulje iz pogače sjemenki paprike (koja zaostaje nakon hladnog prešanja).

6. LITERATURA

Aladić K: Optimizacija procesa ekstrakcije konopljinog (*Cannabis Sativa* L.) ulja superkritičnim CO₂ iz pogače nakon hladnog prešanja. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.

Askin R, Otles A: Supercritical fluids. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* 4: 3-16, 2005.

Brunner G: Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering* 67:21-33, 2005.

Cakaloglu B, Ozyurt V.H, Otles S: Cold press in oil extraction. A review. *Ukrainian food journal* 7: 640-654, 2018.

Carr RA: Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils. AOCS Press, Champaign, IL., 1997.

Cvetković T, Ranilović J, Gajari D, Tomić-Obrdalj H, Šubarić D, Moslavac T, Cikoš A-M, Jokić S: Podravka and Slavonka varieties of pepper seeds (*Capsicum annuum* L.) as a new source of highly nutritional edible oil. *Foods* 9: 1262, 2020.

Cvetković T, Ranilović J, Jokić S: Quality of Papper Seed By-Products: A Review. *Foods* 11,748: 2022.

Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki Fakultet, Novi Sad, 88-91, 2005.

Farre-Armengol G, Filella I, Lluja J, Penuelas J: β -Ocimene, a Key Floral and Foliar Volatile Involved in Multiple Interactions between Plants and Other Organisms. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* 22: 4-9, 2017.

Herceg Z: Procesi u prehrambenoj industriji. Prehrambeno-procesno inženjerstvo 1. Plejada, Zagreb, 2011.

Hernandez-Perez T, Gomez-Garcia M, Valverde M.E, Paredes-Lopez O: *Capiscum annuum* (hot pepper): An ancient Latin-American crop with outstanding bioactive compounds and nutraceutical potential. A Review. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 19: 2972-2993, 2020.

Jahan N, Rahman K: Cold pressed capia papper (*Capiscum annuum* L.) seed oil. U *Cold pressed oils*, str. 439-447. Academic Press, Cambridge, SAD, 2020.

Jarret R, Irvin JL, Thomas LP, Steven CC: Seed oil and fatty acid composition in *Capiscum* spp. *Journal of Food Composition and Analysis* 30:102-108, 2013.

Jokić S: Matematičko modeliranje ekstrakcije ulja iz zrna soje superkritičnim CO₂. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.

Lovrić T: Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva. Hinus, Zagreb, 2003.

Matotan S, Matotan Z, Palfi M: Utjecaj tretmana sjemena na zdravstveno stanje sjemena i početni rast paprike. *Agronomski glasnik* 5: 299-312, 2018.

O'Sullivan L, Jiwan MA, Daly T, O'Brien MN, Aherne SA: Bioaccessibility, up take, and transport of carotenoids from peppers (*Capsicum* spp.) using the coupled in vitro digestion and human intestinal Caco-2 cell model. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58: 5374–5379, 2010.

Panak J: Proizvodnja i stabilizacija hladno prešanog lanenog ulja. *Diplomski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019)

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_11_229.html

Pravilnik o jestivim uljima i mastima (NN 41/2012)

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_04_41_1052.html

Pravilnik o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (NN 2/2005)

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_01_2_16.html

Reddy B S, Sarojini G: Chemical and nutritional evaluations of chili (*Capsicum annuum*) seed oil. *Journal of American Oil Chemists Society* 64: 1419–1422, 1987.

Silva LR, Azevedo J, Pereira, M.J, Valentão P, Andrade PB: Chemical assessment and antioxidant capacity of pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds. *Food and Chemical Toxicology* 53: 240-248, 2013.

Sun T, Xu Z, Wu CT, Janes M, Prinyawiwatkul W, No HK: Antioxidant activities of different colored sweet bell peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Science* 72: 98–102, 2007.

Šubarić D, Babić J: Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije, knjiga 2. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2019.

Teh SS, Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis* 30: 26–31, 2013.

Trtanj M: Vršne pare sapuna s dodatkom eteričnih ulja. *Diplomski rad*. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.

Yilmaz E, Arsunar ES, Aydeniz B, Güneser O: Cold pressed capia pepperseed (*Capsicum Annuum* L.) oils: Composition, aroma, and sensory properties. *Lipid science and technology* 117:1016-1026, 20

