

# **Dobivanje i karakterizacija ulja sjemenki hrvatskih sorti paprike Capsicum annum L. te njegova primjena u prehrambenoj industriji i gastronomiji**

---

**Cvetković, Tanja**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2023**

*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/um:nbn:hr:109:040218>*

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

*Download date / Datum preuzimanja: 2025-03-31*

**REPOZITORIJ**

**PTF**

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



*Repository / Repozitorij:*

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



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Tanja Cvetković, dipl. ing. preh. tehn.**

**DOBIVANJE I KARAKTERIZACIJA ULJA SJEMENKI HRVATSKIH  
SORTI PAPRIKE *Capsicum annuum* L. TE NJEGOVA PRIMJENA U  
PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI I GASTRONOMIJI**

**DOKTORSKI RAD**

Osijek, lipanj, 2023.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKI RAD

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

**Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija i nutricionizam**

**Smjer: Prehrambena tehnologija**

**Zavod za procesno inženjerstvo**

**Katedra za tehnološko projektiranje i farmaceutsko inženjerstvo**

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

**UDK: 665.3+635.649 : 66.061(043.3)**

**543.92 : 665.3+635.649(043.3)**

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Znanstvena grana:** Inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća  
Prehrambeno-tehnološkog fakulteta, Sveučilište J.J. Strossmayera u  
Osijeku, u akademskoj godini 2021./2022., održanoj dana 29. lipnja 2022.

**Voditelj:** nasl. doc. dr. sc. Jasmina Ranilović, dipl. ing. preh. tehn.

**Suvoditelj:** prof. dr. sc. Stela Jokić

### **DOBIVANJE I KARAKTERIZACIJA ULJA SJEMENKI HRVATSKIH SORTI PAPRIKE CAPSICUM ANNUUM L. TE NJEGOVA PRIMJENA U PREHRAMBENOJ INDUSTRiji I GASTRONOMIJI**

Tanja Cvetković, 0113145953

#### **Sažetak:**

Cilj ovog istraživanja je bio po prvi puta opisati dobivanje ulja sjemenki paprika sorti *Podravka* i *Slavonka* tijekom dvije sezone berbi (2020., 2021.), te istražiti njegova fizikalno-kemijska, nutritivna i senzorska svojstva, primjenu u kulinarstvu i u razvoju novih prehrambenih proizvoda. Izdvojene sjemenke paprike (ručno, sezona 2020., mehanički, sezona 2021.) osušene su na ispod 10 % vlage. Ulje sjemenki paprike proizvedeno je hladnim prešanjem. U usporedbi s drugim jestivim biljnim uljima, rezultati su pokazali, da je ulje sjemenki paprike bogato linolnom kiselinom (74,30-74,99 %), γ-tokoferolom (53,53-57,44 %), polifenolima (11,83-13,33 mg/100 g ulja), ima relativno visoku točku dimljenja (217,33-230,17 °C), a prema senzorskim osobinama, visoko je ocijenjeno od strane potrošača (ukupni dojam 7,93/9,00). Visoka točka dimljenja daje naznaku mogućnosti primjene ulja sjemenki paprike u toplim postupcima kulinarske primjene. To su pokazali i rezultati usporednog prženja krumpirića u ulju sjemenki paprike i palminom ulju (temp. 175 °C/9 min). Od dvanaest ispitivanih organoleptičkih karakteristika, statistički značajna razlika je utvrđena jedino u svojstvu boje i naknadnog okusa krumpirića prženih u ulju sjemenki paprike ( $p < 0,05$ ). Prihvatljivost primjene ulja kao sastojka u umaku na bazi povrća također je potvrđena od strane potrošača, koji su proizvod ocijenili visokom prosječnom ocjenom (7,40/9,00). Rezultati su pokazali da je ulje sjemenki paprike, doprinijelo boljem nutritivnom sastavu umaka od povrća (sadržaj linolne kiseline 71,79 %, γ-tokoferola 4,16 mg/100 g umaka, vitamina C 2,58 mg/100 g, ukupnih sterola 555,33 mg/100 g, osobito delta-5-avenasterol 15,43 % i kampesterol 14,83 %, te antioksidativne snage 21,00 AU). Po prvi puta je ulje sjemenki paprike utvrđen UV faktor od 7,05-7,10, što otvara mogućnosti za njegovu primjenu i u kozmetičkoj industriji. Ovo istraživanje značajno doprinosi karakterizaciji ulja sjemenki paprike hrvatskih sorti *Podravka* i *Slavonka*, te općenito potencijalu njegove primjene u gastronomiji, prehrambenoj, kozmetičkoj i ili farmaceutskoj industriji.

**Ključne riječi:** *Capsicum annuum*, ulje sjemenke paprike, biootpad, bioaktivne komponente, senzorske analize, gastronomija

**Rad sadrži:** 168 stranica

46 slika

33 tablica

11 priloga

144 literturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Drago Šubarić          | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac       | član          |
| 3. prof. dr. sc. Verica Dragović-Uzelac | član          |
| 4. izv. prof. dr. sc. Antun Jozinović   | zamjena člana |
| 5. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić        | zamjena člana |

**Datum obrane:** 19. lipnja 2023.

**Rad je u tiskanom i električkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te samo u električkom obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DOCTORAL THESIS

**University Josip Juraj Strossmayer in Osijek**  
**Faculty of Food Technology Osijek**  
**Postgraduate University Study-Food Technology and Nutrition**  
**Department of Process Engineering**  
**Subdepartment of Process Design and Pharmaceutical Engineering**  
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia  
**UDC:** 665.3+635.649 : 66.061(043.3)  
543.92 : 665.3+635.649(043.3)

**Scientific area:** Biotechnical sciences  
**Scientific field:** Food technology  
**Scientific branch:** Engineering  
**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IX held on (June 29, 2022).  
**Mentor:** Jasmina Ranilović, PhD, assistant prof.  
**Co-mentor:** Stela Jokić, PhD, full prof.

### OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF PEPPER SEED OIL FROM CROATIAN *CAPSICUM ANNUUM L.* CULTIVARS AND IT'S APPLICATION IN FOOD INDUSTRY AND GASTRONOMY

Tanja Cvetković, 0113145953

#### Abstract:

The aim of this research was to describe for the first time the oil obtained from the seeds of peppers of the *Podravka* and *Slavonka* varieties during two harvest seasons (2020, 2021), and to investigate its physicochemical, nutritional and sensory properties, its application in cooking and in the development of new food products. Separated pepper seeds (manually, season 2020, mechanically, season 2021) were dried up to 10 % moisture. Pepper seed oil was produced by cold pressing. Compared to other edible vegetable oils, the results showed that pepper seed oil is rich in linoleic acid (74.30-74.99 %),  $\gamma$ -tocopherol (53.53-57.44 %), polyphenols (11.83-13.33 mg/100 g oil), has a relatively high smoke point (217.33-230.17 °C), and according to sensory properties, it is highly rated by consumers (overall impression 7.93/9.00). A high smoke point gives an indication of the possibility of using pepper seed oil in hot culinary applications. This was also confirmed by the results of comparative frying of french fries in paprika seed oil and palm oil (temp. 175 °C/9 min). Among twelve examined organoleptic characteristics, a statistically significant difference was found only in the color and aftertaste of fries fried in pepper seed oil ( $p < 0.05$ ). Acceptability of oil as an ingredient in vegetable sauce was also confirmed by consumers, who rated the product as highly average (7.40/9.00). The results showed that pepper seed oil contributed to a better nutritional composition of the vegetable based sauce (linoleic acid content 71.79 %,  $\gamma$ -tocopherol 4.16 mg/100 g, vitamin C 2.58 mg/100 g, total sterols 555.33 mg/100 g, especially delta-5-avenasterol 15.43 % and campesterol 14.83 %, and antioxidant power 21.00 AU). For the first time, the results of pepper seed oil has shown UV factor of 7.05-7.10, which opens up possibilities for its use in the cosmetic industry as well. This research significantly contributes to the characterization of pepper seed oil of the Croatian varieties *Podravka* and *Slavonka*, and in general, the potential of its application in the gastronomy, food, cosmetic and/or pharmaceutical industries.

**Key words:** *Capsicum annuum*, pepper seed oil, by-product, bioactive compounds, senzoric analysis, gastronomy

**Thesis contains:**  
168 pages  
46 figures  
33 tables  
11 supplements  
144 references

**Original in:** Croatian

Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Drago Šubarić</i> , PhD, full prof.          | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, full prof.       | member       |
| 3. <i>Verica Dragović-Uzelac</i> , PhD, full prof. | member       |
| 4. <i>Antun Jozinović</i> , PhD, associate prof.   | stand-in     |
| 5. <i>Krunoslav Aladić</i> , PhD., assistant prof. | stand-in     |

**Defense date:** April 19, 2023.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek; President's office, University Library in Zagreb and only in electronic version in University Library in Osijek



Europska unija  
Zajedno do fondova EU



Operativni program  
KONKURENTNOST  
I KOHEZIJA



Ovaj doktorski rad izrađen je u Poluindustrijskom pilot laboratoriju sektora Korporativni razvoj, Podravka d.d., Koprivnica, pod mentorstvom doc. dr. sc. Jasmina Ranilović. Dio istraživanja u doktorskom radu izrađen je u suradnji sa Katedrom za tehnološko projektiranje i farmaceutsko inženjerstvo na Prehrambeno – tehnološkom fakultetu u Osijeku, pod komentorstvom prof. dr. sc. Stele Jokić.

Istraživanje je dio projekta IRI-2 projekta „**Razvoj inovativnih proizvoda od nusproizvoda tijekom prerade povrća**“ (KK.01.2.1.02.0069). Projekt je sufinanciran iz Europskog fonda za regionalni razvoj, a korisnik bespovratnih sredstava je Podravka d.d., Koprivnica.

Prije svega, veliko hvala mentorici nasl. doc. dr. sc. Jasmina Ranilović i komentorici prof. dr. sc. Steli Jokić na iskrenoj podršci i težnji da mi nesebično prenesu svoje znanje i iskustvo. Bile su uz mene u svakom trenutku ovog za mene zahtjevnog, ali i izazovnog puta. Hvala im na srpljenju i velikoj pomoći koju su mi pružale. Njihovo stalno nastojanje da me potaknu u tome da kroz ovo putovanje steknem nove vrijednosti uvijek će mi biti inspiracija.

Zahvalujem cijelom svom timu i svojim kolegama iz Korporativnog razvoja proizvoda koji su mi beskompromisno pomagali i bili mi podrška. Posebno sam zahvalna svojoj dragoj suradnici i kolegici Ireni Vađunec Bajrić, dipl. ing., koja je u lijepim i manje lijepim trenucima bila uz mene, jer bez nje i njene smirenosti ne bih savladala ovaj za mene nov i velik izazov.

Hvala i kolegici dr.sc. Davorki Gajari i njenom timu Senzorike i nutricionizma na velikoj pomoći oko organiziranja i provedbe senzorskih analiza kao i testiranja potrošača.

I na kraju neizmjerno hvala suprugu Ivici, kćeri Karli i sinu Ivanu na strpljenju, razumijevanju i podršci da krenem na ovo putovanje i da stignem do cilja.

Nadam se da će neke od teza koje su u ovom radu potvrđene biti poticaj budućim istraživanjima ili još bolje da će naći svoju primjenu u novim proizvodima, jer J.W. Goethe je rekao: „Znanje nije dovoljno. Znanje treba primjenjivati.“

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. CRVENA SLATKA PAPRIKA (<i>CAPSICUM ANNUUM L.</i>) .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. ULJE SJEMENKI PAPRIKE.....</b>	<b>7</b>
2.2.1. Sastav masnih kiselina u ulju sjemenki paprike.....	8
2.2.2. Fitonutritivni sastav i antioksidativni potencijal .....	10
2.2.2.1. Antioksidansi .....	10
2.2.2.2. Polifenoli.....	11
2.2.2.3. Gama – tokoferol.....	12
2.2.2.4. Antioksidativna aktivnost .....	13
2.2.2.5. Karotenoidi .....	17
2.2.2.6. Steroli .....	18
2.2.3. Senzorska svojstva .....	19
2.2.4. SPF faktor .....	20
2.2.5. Točka dimljenja ulja .....	22
<b>2.3. TRENDVOI U GASTRONOMIJI I KULINARSKA PRIMJENA ULJA .....</b>	<b>24</b>
2.3.1. Trendovi u gastronomiji .....	24
2.3.2. Kulinarska primjena ulja sjemenki paprike u gastronomiji .....	27
<b>2.4. UPOTREBA BIOOTPADA U RAZVOJU PREHRAMBENIH PROIZVODA .....</b>	<b>28</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. ZADATAK RADA .....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Kemikalije i standardi .....	32
3.1.2. Priprema sjemenki paprike sezona 2020./2021.....	33
3.1.2.1. Prijem paprike .....	34
3.1.2.2. Pranje paprike i izdvajanje sjemenki iz biootpada .....	34
3.1.2.3. Sušenje sjemenki paprike.....	35
3.1.2.4. Pakiranje sjemenki .....	36
3.1.3. Proizvodnja ulja sjemenki paprike .....	36
3.1.3.1. Hladno prešanje ulja sjemenki paprike .....	36
3.1.3.2. Taloženje ili sedimentacija ulja nakon prešanja..	37
3.1.4. Priprema umaka na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike sezone 2021.....	38
3.1.5. Priprema kulinarskih prototipova .....	40
3.1.6. Analitičke metode .....	41
3.1.6.1. Određivanje vlage gravimetrijski .....	42
3.1.6.2. Određivanje gustoće gravimetrijski.....	43
3.1.6.3. Određivanje indeksa refrakcije refraktometrijski .....	43
3.1.6.4. Određivanje neosapunjene tvari ekstrakcijom sa heksanom .....	44
3.1.6.5. Određivanje saponifikacijskog broja titrimetrijski .....	44
3.1.6.6. Određivanje slobodnih masnih kiselina titrimetrijski .....	45
3.1.6.7. Određivanje peroksidnog broja titrimetrijski .....	46
3.1.6.8. Određivanje jednog broja titrimetrijski .....	46
3.1.6.9. Određivanje netopivih nečistoča gravimetrijski .....	47
3.1.6.10. Određivanje zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina GC – FID.....	47
3.1.6.11. Određivanje sastava masnih kiselina GC – FID .....	48
3.1.6.12. Određivanje masti po Soxhletu.....	49
3.1.6.13. Određivanje α, β, γ, δ tokoferola HPLC – FLD .....	49
3.1.6.14. Određivanje ukupnih polifenola metodom po Folin – Ciocalteu/UV – VIS .....	50
3.1.6.15. Određivanje katehina LC – DAD – MS / MS.....	50
3.1.6.16. Određivanje rutina i kvercetina HPLC – DAD .....	51
3.1.6.17. Određivanje vitamina C – HPLC – DAD .....	51
3.1.6.18. Određivanje sterola – GC – FID .....	51
3.1.6.19. Određivanje antioksidativne snage DPPH s ESR .....	52
3.1.6.20. Određivanje karotenoida (β – karoten, lutein, zeaksantin) HPLC – DAD .....	54
3.1.6.21. Određivanje točke dimljenja ulja vizualno .....	54
3.1.6.22. Određivanje UV faktora spektrofotometrijski .....	55
3.1.6.23. Određivanje bjelančevina po Kjeldahu .....	55
3.1.6.24. Određivanje masti gravimetrijski .....	56
3.1.6.25. Određivanje ugljikohidrata računski.....	56
3.1.6.26. Određivanje šećera GC – FID .....	56
3.1.6.27. Određivanje dijetalnih vlakna (topljiva, netopljiva, ukupna) gravimetrijski .....	57
3.1.6.28. Određivanje natrija spektroskopijom .....	57
3.1.6.29. Određivanje pepela gravimetrijski .....	58
3.1.7. Reološke metode .....	58
3.1.7.1. Viskoznost ulja rotacijskom metodom .....	58
3.1.7.2. Viskoznost proizvoda rotacijskom metodom.....	59

3.1.7.3.	Krivilja tečenja rotacijskom metodom .....	59
3.1.7.4.	Analize reoloških parametara promjenom amplitude oscilacijskom metodom .....	59
3.1.7.5.	Frekvencijski ovisni dijagrami oscilacijskom metodom .....	59
3.1.7.6.	Tiksotropna svojstva određena 3ITT testom oscilacijskom metodom .....	60
3.1.8.	Senzorske analize .....	60
3.1.8.1.	Kvantitativna deskriptivna analiza .....	60
3.1.8.2.	Hedonistička skala .....	61
3.1.8.3.	JAR metoda.....	62
3.1.9.	Statistička obrada podataka .....	63
<b>4.</b>	<b>REZULTATI.....</b>	<b>65</b>
4.1.	<b>FIZIKALNO-KEMIJSKE ANALIZE I SASTAV MASNIH KISELINA ULJA .....</b>	<b>66</b>
4.2.	<b>FITONUTRITIVNI SASTAV I ANTOOKSIDATIVNA SNAGA ULJA.....</b>	<b>67</b>
4.3.	<b>UV FAKTOR ULJA .....</b>	<b>69</b>
4.4.	<b>TOČKA DIMLJENJA ULJA .....</b>	<b>70</b>
4.5.	<b>NUTRITIVNI SASTAV I SASTAV MASNIH KISELINA UMAKA.....</b>	<b>70</b>
4.6.	<b>FITONUTRITIVNI SASTAV I ANTOOKSIDATIVNA SNAGA UMAKA .....</b>	<b>72</b>
4.7.	<b>REOLOGIJA .....</b>	<b>74</b>
4.7.1.	Usporedba viskoznosti suncokretovog ulja i ulja sjemenki paprike (U2) .....	74
4.7.2.	Krivilje viskoznosti proizvoda umaka.....	74
4.7.3.	Krivilje tečenja proizvoda umaka.....	75
4.7.4.	Analiza reoloških parametara promjenom amplitude na 5 °C i na 25 °C .....	76
4.7.5.	Frekvencijski ovisni dijagrami .....	79
4.7.6.	Tiksotropna svojstva određena 3ITT testom u oscilacijskom modu.....	79
4.8.	<b>SENZORSKI PROFIL I TESTIRANJE POTROŠAČA.....</b>	<b>81</b>
4.8.1.	Ulije sjemenki paprike .....	81
4.8.2.	Prženje krumpirica.....	88
4.8.3.	Umaci .....	92
4.8.4.	Kulinarski prototipovi .....	96
<b>5.</b>	<b>RASPRAVA .....</b>	<b>99</b>
5.1.	<b>FIZIKALNO-KEMIJSKE ANALIZE I SASTAV MASNIH KISELINA ULJA .....</b>	<b>100</b>
5.2.	<b>FITONUTRITIVNI SASTAV I ANTOOKSIDATIVNA SNAGA ULJA.....</b>	<b>103</b>
5.3.	<b>UV FAKTOR ULJA .....</b>	<b>110</b>
5.4.	<b>TOČKA DIMLJENJA ULJA .....</b>	<b>112</b>
5.5.	<b>NUTRITIVNI SASTAV I SASTAV MASNIH KISELINA UMAKA.....</b>	<b>113</b>
5.6.	<b>FITONUTRITIVNI SASTAV I ANTOOKSIDATIVNA SNAGA UMAKA .....</b>	<b>114</b>
5.7.	<b>REOLOGIJA .....</b>	<b>116</b>
5.7.1.	Usporedba viskoznosti suncokretovog ulja i ulja sjemenki paprike .....	116
5.7.2.	Krivilje viskoznosti umaka .....	116
5.7.3.	Krivilje tečenja umaka .....	117
5.7.4.	Analiza reoloških parametara umaka promjenom amplitude na 5 °C .....	117
5.7.5.	Analiza reoloških parametara umaka promjenom amplitude na 25 °C .....	119
5.7.6.	Frekvencijski ovisni dijagram umaka .....	119
5.7.7.	Tiksotropna svojstva umaka određena 3ITT testom u oscilacijskom modu .....	120
5.8.	<b>SENZORSKI PROFIL I TESTIRANJE POTROŠAČA.....</b>	<b>121</b>
5.8.1.	Ulije U1 (sezona 2020.) i U2 (sezona 2021.) .....	121
5.8.2.	Prženi krumpirici.....	123
5.8.3.	Umaci na bazi povrća .....	123
5.8.4.	Testiranje jela sa potrošačima .....	124
5.9.	<b>SNAGE I NEDOSTACI ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>124</b>
5.10.	<b>ZNANSTVENI DOPRINOS I BUDUĆA ISTRAŽIVANJA .....</b>	<b>125</b>
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>127</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>130</b>
<b>8.</b>	<b>PRILOZI .....</b>	<b>142</b>

### **Popis oznaka, kratica i simbola**

ABTS	Metoda za izražavanje antioksidativnog kapaciteta pomoću 2,2'-Azino-bis-(3-etilenbenzotiazolin-6-sulfonska kiselina)
AMD	Makularna degeneracija povezana sa starenjem (engl. Age-Related Macular Degeneration)
AP	Antioksidativna snaga (engl. Antioxidative power)
DMU	Djevičansko maslinovo ulje
DPPH	Metoda za izražavanje antioksidativnog kapaciteta pomoću 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil reagens
DTT	Ditiotreitol (engl. dithiothreitol)
DUS	Ispitivanje različitosti, ujednačenosti i postojanosti sorte (engl. Distinctness, Uniformity and Stability Testing)
ESR	Elektronska spinska rezonancija (engl. Electron spin resonance)
FAO	Organizacija za prehranu i poljoprivredu u Ujedinjenim narodima (engl. Food and Agriculture Organization of the United Nations)
FRAP	Određivanje antioksidativne snage redukcijom željeza (engl. Ferric reducing antioxidant power)
FUSIONS	Smanjivanje otpada hrane putem socijalnih inovacija (engl. Food Use for Social Innovation by Optimising Waste Prevention Strategies)
GAE	Ekvivalent galne kiseline (engl. Gallic acid equivalent)
GC – FID	Plinska kromatografija sa plameno ionizacijskim detektorom (engl. Gas Chromatography with Flame Ionization Detection)
HPLC – DAD	Visoko učinkovita tekućinska kromatografija sa detektorom s nizom fotodioda (engl. High-performance liquid chromatography with diode-array detector)
HPLC – FID	Visoko učinkovita tekućinska kromatografija sa plameno ionizacijskim detektorom (engl. High-performance liquid chromatography With Flame Ionization Detection)
HPLC – FLD	Visoko učinkovita tekućinska kromatografija sa fluorometrijskim detektorom (engl. High-performance liquid chromatography with fluorometric detection)

IBM SPSS	Statistički softverski paket koji je razvio IBM za upravljanje podacima (engl. Statistics, a comprehensive statistical analysis software platform)
JAR	"Baš kako treba" metoda (engl. Just about right method)
LDL	Kolesterol / lipoprotein niske gustoće (engl. Low Density Lipoprotein cholesterol)
LC – DAD – MS / MS	Tekućinska kromatografija sa detektorom s nizom fotodioda i dvostrukom spektrometrijom masa (engl. Liquid chromatography coupled with diode array detector and tandem mass spectrometry)
LVR	Linearno visokotlačno područje
MED	Minimalna eritemna doza (engl. Minimal erythema dose)
ORAC	Metoda za izražavanje kapaciteta apsorbancije kisikovih radikala (engl. Oxigen Radical Apsorbance Capacity)
PTFE	Politetrafluoretilen filter
QDA	Kvantitativna deskriptivna analiza (engl. Quantitative descriptive analysis)
SPF	Faktor zaštite od sunca (engl. Sun protect factor)
TEAC	Metoda za izražavanje antioksidativnog kapaciteta (engl. Trolox equivalent antioxidant capacity)
t <sub>r</sub>	Vrijeme reakcije (engl. Reaction time)
UPOV	Međunarodna zajednica za zaštitu novih biljnih sorti (eng. International Union for the Protection of New Varieties of Plants)
UV	UV faktor zaštite od sunca (engl. Ultraviolet indeks)
w <sub>c</sub>	Specifična težina (engl. Characteristic weight)
γ - CEHC	3-(6-hidroksi-2,7,8-trimetil-3,4-dihidro-2H-1-benzopiren-2-il) propanska kiselina (engl. 3-(6-hydroxy-2,7,8-trimethyl-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-2-yl) propanoic acid)

# **1. UVOD**

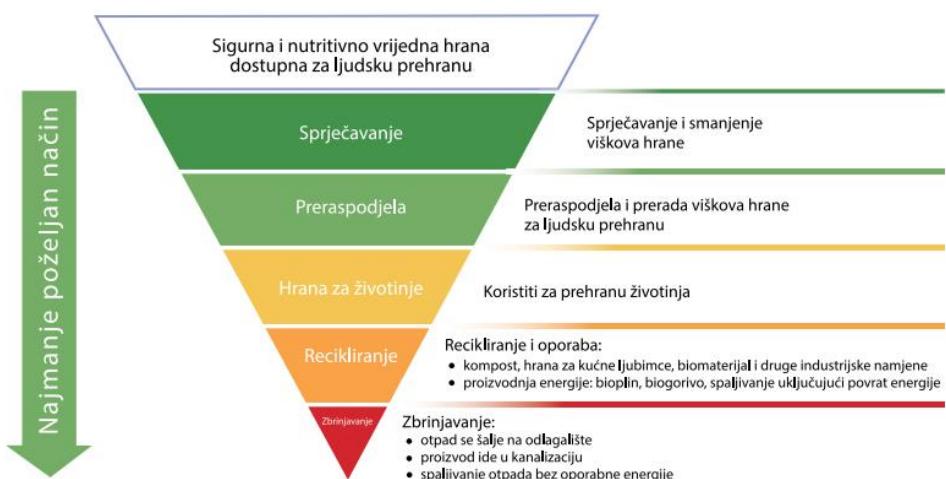
U proizvodnji prehrambenih proizvoda nastaje se maksimalno iskoristiti sirovine tijekom prerade kako bi se stvorilo što manje otpada. Budući da tijekom prerade, ipak određena količina nusproizvoda postaje otpad, zbrinjavanje istog predstavlja potencijalno trošak ili u najmanju ruku, gubitak jednog dijela plaćenog materijala. Danas postoji veliki interes u korištenju nusproizvoda prehrambene industrije, u različite svrhe. Znanstvenici svakodnevno rade na razvoju novih tehnologija i novih načina za iskorištenje tih nusproizvoda kako bi se smanjili troškovi usluga zbrinjavanja otpada i zaštitio okoliš. Razvojem novih tehnologija izolacije bioaktivnih tvari iz nusproizvoda stvaraju se prilike za razvoj novih proizvoda više dodane vrijednosti koje svoju primjenu nalaze u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Ekstenzivno iskorištavanje originalnih resursa za uzgoj i proizvodnju hrane na Zemlji (voda, sječa šuma, iscrpljivanje tla, povećana upotreba pesticida i ostalih kemijskih tvari, itd.), osim što vodi ka smanjenju bioraznolikosti, otvara pitanje prehrane stanovništva, čiji broj eksponencijalno raste (15.11.2022. 8 milijardi ljudi, 2050. 9,7 milijardi, a 2100. 10,3 milijarde ljudi) (WEB 1). 2015. godine sve članice Ujedinjenih naroda, prihvatile su 17 ciljeva održivog razvoja do 2030. kojima su se obvezale poduzimati odgovarajuće aktivnosti u zaštiti okoliša, smanjenja siromaštva i nejednakosti među ljudi (WEB 1). U okviru europskog projekta FUSIONS (Food Use for Social Innovation by Optimising Waste Prevention Strategies), koji se zalaže za učinkovito korištenje hrane i sprječavanje nastanka otpada, procijenjeno je da EU proizvodi oko 100 milijuna tona otpada, vrijednosti 143 milijarde eura (Stenmarck i sur., 2016). U razvijenim zemljama, najveća količina otpada nastaje u kućanstvima (42 %) i u proizvodnji hrane (39 %) (**Slika 1**) (Mirabella, 2014).



**Slika 1** Udio otpada/nusproizvoda u lancu vrijednosti prehrambenih proizvoda prema mjestu nastanka (Izvor: Mirabella, 2014)

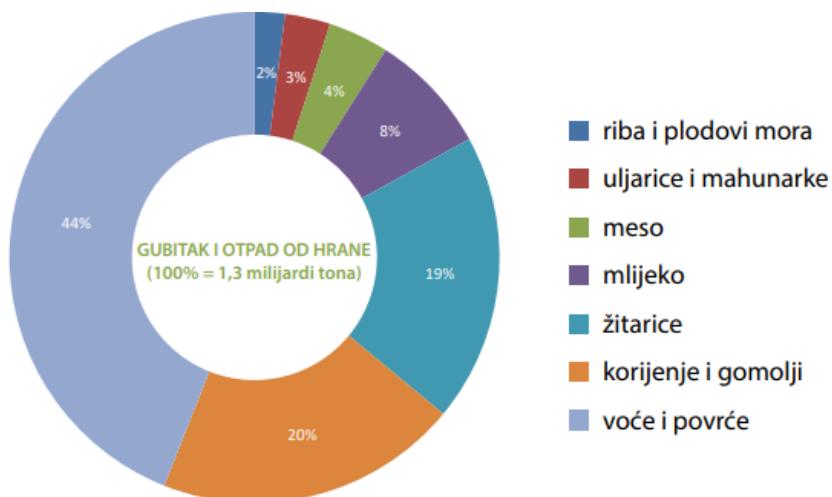
Otpad koji nastaje proizvodnjom hrane predstavlja veliki problem za okoliš jer opterećuje zemlju s emisijom oko 3,3 milijarde tona CO<sub>2</sub> (Ghosh i sur., 2016). Isto tako

za njegovo zbrinjavanje troše se resursi poput vode, tla, energije i novca. Stoga, svako smanjenje otpada od hrane pozitivno utječe na okoliš, smanjenje gladi i siromaštva, te na povećanje prihoda i gospodarski rast. COVID-19 pandemijom došlo je do promjene u načinu potrošnje i u funkcioniranju poljoprivredno prehrambenih sustava što je uvjetovalo neophodnost osiguranja učinkovitog lanca opskrbe hranom i podiglo važnost sigurnosti hrane na viši nivo nego prije pandemije (WEB 2). Prema FAO (2022) razlikuju se pojmovi tzv. gubitka hrane (engl. food loss) i otpada od hrane (engl. food waste). „Gubitak hrane“ nastaje kod dobavljača hrane u lancu, isključujući trgovce, ugostitelje, institucionalne kuhinje i potrošače. To je svaka hrana koja se odbacuje, spaljuje ili na drugi način odlaže počevši od žetve/klanja/ulova pa sve do maloprodaje. „Otpad od hrane“ definiran je kao smanjenje količine ili kvalitete hrane koja je rezultat odluke i postupka trgovaca, ugostitelja, institucionalnih kuhinja i potrošača. Drugim riječima, „gubitak hrane“ veže se na prvi dio lanca dobave do trgovca, a „otpad od hrane“ na drugi dio lanca dobave tj. od trgovca do potrošača. Nadalje, kod otpada od hrane razlikuje se neizbjegjan otpad od hrane i otpad koji se može izbjegći (vanjski izgled voća i povrća, proizvodi kojima istječe rok trajanja, ostaci hrane u kućanstvima koji su višak, a mogli su se iskoristiti, itd. (WEB 2). Glavni princip postupanja s otpadom prikazan je na **Slici 2**, gdje se vidi poželjnost u opcijama gospodarenja otpadom. Najbolji način sprječavanja nastanka „otpada od hrane“ je prevencija. Drugi način je redistribucija kako bi hrana bila dostupna ljudima za konzumaciju. Treća način je iskoristiti hranu za prehranu životinja. Kompostiranje i proizvodnja bioenergije manje su poželjne varijante, dok je najmanje poželjna varijanta zbrinjavanje otpada tj. odlaganje, spaljivanje ili ispuštanje u kanalizaciju (WEB 3).



**Slika 2** Red prvenstva korištenja hrane (WEB 3)

Udio „gubitaka i otpada od hrane“ u ukupnom otpadu na svjetskoj razini prema vrstama primarnih proizvoda, prikazani su na **Slici 3**. Najveći udio čini voće i povrće sa čak 44 % udjela, korjenasto i gomoljasto povrće sa 20 % te žitarice sa 19 % udjela. Preostalih 17 % otpada na uljarice i mahunarke, meso, mlijeko, ribu i morske plodove (WEB 2).



**Slika 3** Struktura gubitaka i otpada od hrane u sektoru primarne proizvodnje (WEB 2)

Preradom voća i povrća nastaju nusproizvodi kora, sjemenke, koštice, pulpa te neiskorišteni jestivi dijelovi plodova, koji uglavnom predstavljaju otpad. Nastali nusproizvodi sadrže vlakna, proteine, ugljikohidrate, minerale, vitamine, bioaktivne komponente kao što su fenoli, biljni pigmenti, glukozinolati, eterična ulja i sl. Ovi sastojci imaju potencijal za proizvodnju novih sirovina i proizvoda kao i aditiva koji se tako mogu vratiti u proces proizvodnje kao sirovine sa dodanom vrijednosti, višeg cjenovnog ranga. Nusproizvodi kao sekundarna sirovinu za proizvodnju dodataka prehrani, ekstrakata znatno su prihvatljivija opcija nego zbrinjavanje otpada, jer donose novi prihod za kompaniju s jedne strane, te pozitivan utjecaj na okoliš s druge strane (Babić i sur., 2019). Jedan od takvih nusproizvoda (biootpada) je i sjemenka paprike koja nastaje kao nusproizvod prilikom čišćenja i prerade paprike u ajvar (Cvetković i sur., 2020). Osim što je paprika popularna u kulinarstvu koristi se i za industrijsku preradu u kondimente kao što je ajvar, ukiseljeni proizvodi, dehidrirani monozačini, juhe, umaci i dr.

Otkup paprike za potrebe proizvodnje ajvara u Podravkinoj Tvornici Kalnik, Varaždin provodi se tijekom 45 dana u kolovozu i rujnu, a otkupljuje se od lokalnih proizvođača paprike iz 3 županije sjeverozapadne i istočne Hrvatske: Virovitičko-podravske, Koprivničko-križevačke i Varaždinske. Proizvođači iz navedenih županija osiguravaju

cca 80 % potreba paprike za proizvodnju ajvara u Tvornici Kalnik, a sjeme za proizvodnju paprike osigurava Podravka u svojim razvojnim laboratorijima. Sjeme paprike potječe od roda *Capsicum annuum* L. i to od tri domaće sorte paprike: *Podravke*, *Slavonke* i *Pitome* (od 2019.). Ovim istraživanjem žele se dokazati pretpostavke da sjemenke paprike roda *Capsicum annuum* L. mogu postati nutritivno vrijedna sirovina za nove proizvode u okviru prehrambene, kozmetičke industrije ili jednostavno, kao sastojak u gastronomskoj primjeni. Time bi se smanjile količine biootpada koji nastaje preradom paprike. Krajnji cilj koji bi se time postigao je efikasnost proizvodnje i stvaranje pretpostavki za novu strategiju kružnog gospodarstva kompanije, sukladno UN-ovom Programu za održivi razvoj do 2030. godine i njegovih 17 ciljeva. Kao proizvod na kojem se želi potvrditi primjenjivost novog sastojka, a to je ulje sjemenki paprike, odabran je umak na bazi povrća. Radi se o proizvodu koji je u skladu sa današnjim trendovima kao što su „*plant-based*“ i „*održivost*“, što znači da su svi sastojci biljnog porijekla i da je proizvod pogodan za vegane jer ne sadrži sastojke animalnog porijekla uključujući mlijeko, ribu, jaja i med. Uz to, s ugradnjom ulja sjemenki paprike proizvod bi dobio dodatni benefit, a to je da je u njegovom sastavu sastojak, koji je dobiven iz nusproizvoda kao sekundarne sirovine, što je u skladu sa održivim razvojem. Prema najnovijim podacima broj novolansiranih proizvoda sa navodom „*plant based*“ u zadnje tri godine (2019.-2022.) povećao se za 110 %, sa navodom „*vegansko*“ za 27 %, a sa navodom „*održivosti*“ (Ethical–sustainable) za 37 % (WEB 4).

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Crvena slatka paprika (*Capsicum annuum* L.)

Crvena rog paprika prema botaničkoj klasifikaciji ubraja se u *Capsicum annuum* L. vrstu, koja je jedna od najzastupljenijih vrsta paprike u svijetu, sa velikim brojem sorti (Jarret i sur., 2013). Azija čini 70 % globalne svjetske proizvodnje i prema godišnjoj svjetskoj proizvodnji, paprika je u prvih 10 povrtnih kultura, pa je iskorištenje biootpada koji nastaje njenom preradom, od velikog interesa prerađivača (WEB 5).

Sorte paprike *Podravka* i *Slavonka*, se uglavnom uzgajaju u području sjevernoistočne Hrvatske. U industrijskoj proizvodnji Podravkinog ajvara, koristi se paprika (više od 70 %), patliđan (10 %), ulje, ocat, koncentrat rajčice, sol, šećer, začini, feferon, ali se od ploda paprike, koristi samo filet (meso ploda paprike). Ostali dijelovi ploda (sjemenka, sjemena loža, peteljka) se odbacuju (tj. tretiraju se kao bio otpad). Cvetković i sur. (2020) su u preliminarnom istraživanju dokazali da je sjemenka paprike sorte *Podravka* i *Slavonka*, nutritivno vrlo vrijedan dio ploda paprike, iz koje se postupkom hladnom prešanja može dobiti visoko kvalitetno ulje, poželjnih senzorskih karakteristika za primjenu u gastronomiji, stoga njeno tehnološko izdvajanje tijekom procesa prerade, predstavlja veliki izazov. Osim navedenog, nakon postupka hladnog prešanja sjemenki paprike zaostaje pogača (nusproizvod), koja također predstavlja nutritivno zanimljivu komponentu za daljnje iskorištenje.

Podravkinske sorte paprike *Podravka*, *Slavonka*, *Pitoma* (*Capsicum annuum* L.) su upisane na Sortnu listu Republike Hrvatske (WEB 6). Sve tri sorte razvijene su u Razvoju poljoprivrede Podravka d.d., a prema internoj arhivi, sorte *Podravka* i *Slavonka* su bile prve hrvatske sorte povrća sa međunarodnim DUS testom, upisane na Sortnu listu Republike Hrvatske i Zajednički katalog sorti povrća Europske unije (UPOV certifikat).

## 2.2. Ulje sjemenki paprike

Kemijsko mineralni sastav i aminokiselinski sastav sjemenki paprike te fizikalno-kemijska svojstva i sastav masnih kiselina ulja sjemenki paprike prvi su analizirali El-Adaway i Taha (2001). Oni su utvrdili da sjemenke paprike osim što su dobar izvor proteina (24 %), sadrže i visoki udio ulja (26 %). Prethodno istraživanje sjemenki paprike sorte *Podravka* i *Slavonka* pokazalo je da je sadržaj ulja u njima čak 26,70 % do 27,20 % (Cvetković i sur., 2020). S druge strane, brašno sjemenki paprike zbog

svog visokog sadržaja vlakana 40 %-60 % može biti sirovina za obogaćivanje različitih proizvoda poput džemova, umaka i juha, s time da se moraju provesti dodatna istraživanja o utjecaju brašna na senzorske karakteristike proizvoda kao i na teksturu (Đorđević i sur., 2020). Ranija istraživanja pokazala su da je linolna kiselina najzastupljenija masna kiselina u ulju sjemenki paprike, da je ono bogato  $\gamma$ -tokoferolom, sterolima te da postoji potencijal njegova korištenja u kozmetici (Azabou i sur., 2017). Isto tako okarakterizirano je kao ulje ugodnih senzorskih svojstava (Cvetković i sur., 2020), blagog okusa, sjajne crvene boje što je zanimljivo kod korištenja u dresinzima, marinadama, ili kao sastojak brojnih jela u gastronomiji (Koncsek i sur., 2017) te se njegova stvarna primjena još mora dokazati i potvrditi, a osobito njegova primjena u uvjetima pečenja i prženja. Točka dimljenja u ulju sjemenki paprike do sada nije literaturno dokazivana, dok prema dostupnoj literaturi u radovima je analiziran UV faktor u ulju sjemenki paprike (Embabay i Mokhtar, 2011 i Azabou i sur. 2017).

### **2.2.1. Sastav masnih kiselina u ulju sjemenki paprike**

Prema dosadašnjim istraživanjima u ulju sjemenki paprike *Capsicum annuum* L., najzastupljenija je nezasićena masna kiselina-linolna kiselina C18:2, čiji udio se u različitim znanstvenim radovima kreće od 67,77 % (El-Adaway i Taha, 2001) do 77,69 % (Cvetković i sur., 2020). Na drugom mjestu po zastupljenosti je zasićena masna kiselina palmitinska kiselina C16:0 od 10,7 % do 14,2 % (Matthäus i Özcan, 2009), dok je na trećem mjestu nezasićena masna kiselina oleinska kiselina (C18:1) od 4,6 %, (Kostadinović Veličković i sur., 2018) do 14,56 % (El-Adaway i Taha, 2001), te najmanji sadržaj zasićena masna kiselina stearinska kiselina C18:0 od 2,38 % (Chouaibi i sur., 2019) do 4,1 % (Matthäus i sur., 2009). Linolna kiselina je važna u prehrani jer svojim prisustvom u staničnoj membrani omogućuje sintezu komponenti koje su odgovorne za regulaciju krvnog tlaka, pozitivno djeluje kod upalnih procesa, te utječe na redukciju kolesterola (Azabou i sur., 2017). Istraživanja pokazuju da je ulje sjemenki paprike nutritivno visoke kvalitete i da je na razini sa jestivim uljima kao što je ulje kikirikija (Reddy i sur., 1987). Biljna ulja sa najvećim sadržajem linolne kiseline su suncokretovo ulje i sojino ulje (**Tablica 1**).

**Tablica 1** Sastav masnih kiselina u odabranim biljnim uljima (Izvor: Interni podaci Podravka d.d.)

Masna kiselina (%)	Ulje				
	Suncokretovo <sup>1</sup>	Repičino <sup>1</sup>	Sojino <sup>1</sup>	Palmino <sup>1</sup>	DMU <sup>2</sup>
14:0	Do 0,2	Do 0,2	Do 0,1	0,5-2,0	-
16:0	5,0-7,6	2,5-7,0	8,0-13,5	39,3 - 47,5	7,5-20,0
16:1	Do 0,3	Do 0,6	Do 0,2	Do 0,6	0,3-3,5
18:0	2,7-6,5	0,8-3,0	2,0-5,4	3,5 - 6,0	0,5-5,0
18:1	14,0-39,4	51,0-75,0	17,0-30,0	36,0 - 44,0	55,0-83,0
18:2	48,3-74,0	10,0-30,0	48,0-59,0	9,0 - 12,0	2,5-21,0
18:3	Do 0,3	4-14	4,5-11,0	Do 0,5	Do 1
20:0	0,1-0,5	0,2-1,2	0,1-0,6	Do 1	Do 0,6
20:1	Do 0,3	0,1-4,3	Do 0,5	Do 0,4	Do 0,5
22:0	0,3-1,5	Do 0,6	Do 0,7	Do 0,2	Do 0,2
<sup>3</sup> Σ SFA	8,1-16,1	3,5-11,2	10,1-19,5	43,3-55,5	8-25
<sup>4</sup> Σ PUFA	62,3-113,4	65,1-123,3	69,5-100	45-56	57,8-107,5

<sup>1</sup> WEB 7<sup>2</sup> WEB 8<sup>3</sup> ΣSFA ukupne zasićene masne kiseline<sup>4</sup> ΣPUFA ukupne nezasićene masne kiseline

DMU-djevičansko maslinovo ulje

Usporedbom ulja sjemenki paprike i ulja nekih sjemenki voća (**Tablica 2**) utvrđeno je da ulje sjemenki paprike ima najveći sadržaj linolne kiseline, a nakon njega slijedi ulje sjemenki grožđa, te ulje peruvanske jagode (*Physalis peruviana L.*) (Yu i sur., 2005).

**Tablica 2** Sastav masnih kiselina u uljima bogatim linolnom kiselinom iz sjemenki voća (Yu i sur., 2005)

Masna kiselina (%)	Ulje sjemenki						
	Lubenice ( <i>Citrullus vulgaris</i> )	Dinje ( <i>Cucumis melo</i> )	Dinje ( <i>Colocynthis citrullus L.</i> )	Peruanska jagoda ( <i>Physalis peruviana L.</i> )	Grožđa ( <i>Vitis spp.</i> )	Rosa canina L.	Paprike ( <i>Capsicum annuum L.</i> )
16:0	11,3	9,0-9,5	11,8-12,1	7,3	5,8-14,2	1,7-3,1	11,07-11,2
18:0	10,2	4,9-5,6	9,0-10,7	2,5	≤8,6	1,7-2,5	2,62-2,91
18:1	18,1	19,4-20,1	13,5-14,5	11,7	13,7-31,9	14,7-18,4	9,18-10,32
18:2n-6	59,6	64,1-64,6	57,7-65,4	76,4	50,1-77,8	48,6-54,4	<b>74,3-74,99</b>
18:3n-3	0,4	0,2-0,3	≤2,1	0,3	≤50	16,4-18,4	0,25-0,27
<sup>3</sup> Σ SFA	21,5	14,7-15,2	21,1-25,3	11,9	8,4-14,4	11,6-18,1	14,04-14,47
<sup>4</sup> Σ PUFA	78,4	84,4-85,1	74,6-77,5	88,1	85,5-91,5	81,8-88,3	81,23-81,62

nd = nije detektiran

## 2.2.2. Fitonutritivni sastav i antioksidativni potencijal

### 2.2.2.1. Antioksidansi

Antioksidansi su tvari koje sprječavaju oksidaciju, odnosno razaranje stanice uzrokovano slobodnim radikalima. Slobodni radikal je svaki atom ili skupina koja ima jedan nespareni elektron ili više njih u vanjskoj ljusci i kratkog je vijeka trajanja. To je reaktivna i izrazito nestabilna struktura koja vrlo lako daje ili prima elektron od drugih molekula. Zajednička osobina svih slobodnih radikala je visoka kemijska reaktivnost i nestabilnost jer su kratkoga trajanja, odnosno brzo se spajaju s proteinima, lipidima, nukleinskim kiselinama te ugljikohidratima što rezultira oštećenjem navedenih molekula tj. dovodi do oksidativnog stresa (Pine, 1994). Antioksidansi prirodnog podrijetla mogu biti polifenoli (flavonoidi, fenolna kiselina i tanini), tvari koje sadrže dušik (alkaloidi, derivati ciklopropila, aminokiseline, peptidi), karotenoidi, tokoferoli, vitamin C i njegovi derivati (Shahidi, 2000). Namirnice najbogatije antioksidansima su suhe šljive, grožđice, kupine, jagode, špinat, maline, prokulice, borovnica, češnjak, sok od čička, ekstrakt iz lišća stabla ginko, itd. Antioksidansi iz hrane se razlikuju po aktivnosti i afinitetu prema različitim tvarima, neki su čistači slobodnih radikala, a neki

imaju jači kelirajući učinak (Wotton-Beard i sur., 2011). Primjerice, vitamin E iz hrane djeluje tako da prekida lančanu reakciju slobodnih radikala te na taj način štiti polinezasičene masne kiseline u mastima i lipidima od peroksidativne razgradnje (Bisby i sur., 2008). Aktivnost antioksidansa ovisi o mnogim faktorima među kojima su najvažniji biodostupnost, oksidativni potencijal, brzina reakcije sa slobodnim radikalom te stabilnost i mala reaktivnost nastalog derivata antioksidans-slobodni radikal (Bisby i sur., 2008).

#### 2.2.2.2. Polifenoli

Polifenoli čine skupinu organskih molekula biljnog podrijetla koji posjeduju jedan ili više aromatskih prstena s jednom ili više hidroksilnih skupina. Upravo zbog hidroksilnih skupina i nezasićenih dvostrukih veza osjetljivi su na oksidaciju, što ih čini dobrim antioksidansima (Rice-Evans i sur., 1997). Grožđe, jabuke, kruške, trešnje i razno bobičasto voće sadrže 200-300 mg polifenola na 100 g svježeg voća, a čaša crnog vina, šalica čaja ili kave sadrže u prosjeku oko 100 mg polifenola (Scalbert i sur., 2005.; Pandey i sur., 2009). U skupini polifenola razlikujemo flavonoide i neflavonoide (Hardman, 2014). U neflavonoide ubrajamo fenolne kiseline koje se dijele na derivate benzojeve kiseline i derivate cimetne kiseline, osim njih u ovoj skupini nalaze se i stilbeni i lignani. Flavonoidi se dijele na flavonoli, flavoni, flavanoni, flavanoli, antocijanidini i izoflavoni (Roščić, 2016). Prema dosadašnjim istraživanjima (Yilmaz i sur., 2015; Sim i Sil, 2008; Kostadinović i sur., 2018; Chouaibi i sur., 2019) postoji korelacija antioksidativnog kapaciteta sa sadržajem fenola. Prema vrijednostima antioksidativnog kapaciteta određivanog TEAC (engl. Trolox equivalent antioxidant capacity) metodom i sadržaja ukupnih fenola u ulju sjemenki paprike koje su prije prešanja, tretirane tostiranjem (postupak pečenja suhom toplinom, bez masnoća) i enzimima, utvrđeno je u kontrolnom/netretiranom uzorku najveći sadržaj ukupnih fenola ( $24,03 \mu\text{g GA}/100 \text{ g ulja}$ ), ali i najveći antioksidativni kapacitet ( $968,8 \mu\text{mol Trolox/g ulja}$ ) dok je u ulju dobivenom od enzimski tretiranih sjemenki sadržaj fenola najmanji ( $18,26 \mu\text{g GA}/100 \text{ g ulja}$ ) kao i antioksidativni kapacitet ( $614,1 \mu\text{mol Trolox/g ulja}$ ). Razlika u sadržaju fenola i flavonoida u ekstraktu fileta paprike i sjemenki paprike u korelaciji je sa antioksidativnom aktivnosti koja je određivana različitim metodama (Sim i Sil, 2008). Sadržaj fenola i flavonoida bio je viši u filetima (fenoli:  $45,52 \text{ mg GAE/g}$ ; flavonoidi:  $27,49 \text{ mg QE/g}$ ) nego u ekstraktu sjemenki (fenoli:  $29,10 \text{ mg GAE/g}$ ; flavonoidi:  $21,27 \text{ mg QE/g}$ ) (Sim

i Sil, 2008). Na liniji sa vrijednostima fenola i flavonoida ekstrakt fileta paprike pokazivao je i veću antioksidativnu aktivnost nego ekstrakt sjemenki paprike. Slatka paprika sadrži široki spektar polifenola kao što su hidrocinamati, flavonoli i flavoni, te se njihov sadržaj mijenja tijekom zrenja paprike i rasta biljke (Marin i sur., 2004). Koncentracija flavonoida među *Capsicum* vrstama varira, a tokom zrenja ploda dolazi i do gubitka flavonoida (Howard i sur., 2000), te do stvaranja sekundarnih flavonoidnih komponenti i njihove degradacije pod utjecajem enzima (Barz i sur., 1977). Azabou i sur. (2017) su utvrdili nižu vrijednost fenola (21,5 mg GAE/g) i flavonoida (43,44 µg QE/g) u ekstraktu brašna sjemenki paprike od Sim i Sil (2008). Istraživanje Cvetković i sur. (2020) potvrdilo je korelaciju između sadržaja polifenola i antioksidativne snage (AP) u brašnu sjemenki paprike. Vrijednosti polifenola u brašnu sjemenki paprike sorti *Podravke* i *Slavonke* bile su od 149,9-158,2 mg/100 g brašna. To je bilo u korelaciji sa AP vrijednostima koje su se u sortama *Podravke* i *Slavonke* kretale od 70,00 AU-107,00 AU.

### 2.2.2.3. Gama – tokoferol

γ – tokoferol kao forma vitamina E najzastupljeniji je u sjemenkama i orašastim plodovima. U posljednje vrijeme posvećuje mu se sve više pažnje u smislu znanstvenih istraživanja jer je ustaljeno da je važan za ljudsko zdravlje, te da posjeduje jedinstvenu strukturu koja ga razlikuje od α-tokoferola i daje mu brojne prednosti. γ-tokoferol se jako dobro apsorbira u ljudskom tkivu i najvećim dijelom se metabolizira u γ-CEHC (3-(6-hidroksi-2,7,8-trimetil-3,4-dihidro-2H-1-benzopiren-2-il) propanska kiselina (engl. 3-(6-hydroxy-2,7,8-trimethyl-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-2-yl) propanoic acid)) koji se izlučuje u mokraći (Jiang i sur., 2001). Najniže vrijednosti γ-tokoferola dobio je Ma i sur. (2019) u ulju sjemenki paprike dobivenim postupkom ekstrakcije ultrazvukom (7,45 mg/100 g). Konscek i sur. (2017) su dokazali vrijednost γ-tokoferola od 83,57 mg/100 g dok je u radu Cvetković i sur. (2020) najviša vrijednost bila 80,1 mg/100 g. Dobivene vrijednosti odnose se na hladno prešano ulje sjemenki paprike i to su najviše vrijednosti γ-tokoferola prema dostupnim literaturnim podacima. Couaibi i sur. (2019) su analizirali sadržaj γ-tokoferola u ulju sjemenki paprike dobivenom različitim postupcima i utvrdili da je najveći sadržaj γ-tokoferola u ulju dobivenom postupkom ekstrakcije mikrovalovima (13,65 mg/100 g), a najmanji sadržaj u ulju dobivenom ekstrakcijom s otapalom (9,44 mg/100 g). Zhang i sur. (2019) su analizirali sadržaj γ-tokoferola u ulju sjemenki

paprike dobivenim superkritičnim propanom (21,92 mg/100 g u prvoj fazi ekstrakcije). Postupak tretiranja sjemenki paprike prije dobivanja ulja utječe na sadržaj tokoferola pa su Yilmaz i sur. (2015) dokazali u ulju dobivenom od tostiranih sjemenki paprike najmanji sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (15,29 mg/100 g).

Prema istraživanju Gunstone (2002) najveći sadržaj  $\gamma$ -tokoferola sadrži sojino ulje (**Tablica 3**).

**Tablica 3** Tokoferoli (mg/kg) u nekim sirovim uljima (Gunstone, 2002)

Ulje (mg/kg)	$\alpha$ -tokoferol	$\beta$ -tokoferol	$\gamma$ -tokoferol	$\delta$ -tokoferol	Ukupni tokoferoli
Suncokretovo	608	17	11	/	636
Sojino	116	34	737	275	1162
Kukuruzne klice	134	18	412	39	603
<sup>1</sup> Kanola	272	/	423	/	770
<sup>2</sup> Palmino	15	/	/	/	700-1500

<sup>1</sup>Kanola sadrži i 75 mg/kg plastokromanola P8

<sup>2</sup>Palmino ulje sadrži i 27 mg/kg  $\alpha$  tokotrienola, 54 mg/kg  $\gamma$ -tokotrienola, 4 mg/kg  $\delta$ -tokotrienola

#### 2.2.2.4. Antioksidativna aktivnost

„Antioksidativna aktivnost“ je pojam za identifikaciju sastojka koji ima sposobnost zaštite nekog materijala od oksidacije (Pyrzynska i sur., 2013). Kvantifikacija gubitka reaktanata, potrošnje kisika te nastajanja primarnih ili sekundarnih oksidacijskih produkata predstavljaju markere za određivanja antioksidativne aktivnosti (Shahidi i sur., 2005). Najčešće korištene su spektrometrijske metode bazirane na reakciji radikala, radikalnog kationa ili kompleksa sa donorom vodika. Među najpoznatije spektrometrijske metode za izražavanje antioksidativnog kapaciteta ubraja se DPPH metoda, ABTS metoda, FRAP metoda i ORAC metoda i kod njih se rezultati podudaraju kad se mjerena antioksidativne aktivnosti provode u metanolnim ekstraktima. Niti jedna metoda ne određuje u potpunosti antioksidativnu aktivnost određenog uzorka. Ne postoji metoda koja pruža nedvosmislene rezultate, a najbolji učinak pruža primjena različitih metoda. Istraživanja su pokazala da ekstrakti sadrže komponente sa više različitih mehanizama djelovanja antioksidansa (Pregiban, 2017).

Osim spektrometrijskih metoda postoje elektrokemijske koje se primjenjuju za određivanje sadržaja i kapaciteta antioksidansa i kromatografske metode koje se koriste za određivanje i odvajanje antioksidansa iz smjese. Najčešće se koriste plinska i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti.

Osim spomenutih metoda postoji metoda određivanja antioksidativne snage AP (engl. antioxidative power) koja se provodi pomoću EPR (elektronske paramagnetske rezonancije) spektroskopije (drugog naziva ESR (elektronska spinska rezonancija)). Prema metodi opisanoj u radu Jung i sur. (2006) određivanje antioksidativne snage (AP) objedinjuje antioksidativni kapacitet i antioksidativnu aktivnost kao parametre svakog antioksidansa čime se on može točnije detektirati i odrediti. Sadržaj antioksidansa u biljci ovisi o vrsti, temperaturi, vlažnosti, razdoblju rasta, mjesecu žetve, dijelu biljke koji se koristi i mnogim drugim varijablama (Jung i sur., 2006). U **Tablicama 4 i 5** u nastavku dane su vrijednost antioksidativne snage (AP) i vrijeme reakcije  $t_r$  (engl. reaction time) različitih antioksidativnih aktivnih tvari: prirodnih ekstrakata i vitamina (**Tablica 4**), te čajeva, svježeg voća i povrća (**Tablica 5**). Prema vrijednosti vremena reakcije ( $t_r$ ) može se naslutiti o kojem se antioksidansu radi jer svaki antioksidans ima svoju vrijednost vremena reakcije ( $t_r$ ). Što je kraće vrijeme reakcije ( $t_r$ ) znači da se dogodila brža reakcija između antioksidansa i testnog radikala DPPH. Ukoliko je vrijeme reakcije u različitim uzorcima približno isto, a vrijednost AP različita to znači da uzorci sadrže istu vrstu antioksidansa, ali u različitoj količini (Jung i sur., 2006). U **Tablici 4** vidljivo je da *kofeinska kiselina* ima najveću vrijednost AP (2 032 910 AU) i najkraće vrijeme reakcije  $t_r$  (0,16 min) što je kraće i od *Vitamina C* (0,24 min). Bademovo ulje ima vrijednost  $t_r$  (0,33 min) što odgovara vremenu reakcije čistog *Vitamina E*, međutim niska vrijednost AP (100 AU) ukazuje da ga u bademovom ulju ima u maloj količini.

**Tablica 4** Antioksidativna snaga (AP) i vrijeme reakcije (tr) prirodnih ekstrakata i vitamina (WEB 9)

Tvar	AP (AU) [spinovi/(mg/min)]	<i>t<sub>r</sub></i> (min)
Vitamin C	1 000 000	0,24
Vitamin E	404 000	0,33
Vitamin E-acetat	0	
2-fosfo-askorbinska kiselina	11 174	2,42
Kofeinska kiselina	2 032 910	0,16
Aspalatin	1 531 000	0,22
Elaginska kiselina	1 352 000	0,60
Dihidrokvercetin	1 030 000	0,23
Ružmarinska kiselina	971 200	0,51
Ekstrakt sjemenki grožđa 1	357 000	0,95
Ekstrakt sjemenki grožđa 2	930 000	0,81
Morin hidrat	768 146	0,19
Rooibos 1	90 000	0,79
Rooibos 2	715 000	0,33
Ekstrakt čaja	375 946	0,71
Luteolin	268 878	0,59
Ekstrakt ružmarina	243 500	0,79
Ekstrakt ciklopije	102 900	0,97
Silimarín	25 146	0,87
Timol	5 014	3,14
Kurkumin	9 293	0,77
Ekstrakt haritakija	739 340	0,61
Ekstrakt hmelja	109 660	1,01
Ekstrakt đumbira	98 700	0,73
L-glutation	2 938	4,8
L-karnozin	224	3,82
Ulje sjemenki amaranta	730	0,31
Ulje sjemenki šipka	457	0,79
Ulje boražine	295	1,08
Ekstrakt pšeničnih mekinja	120	2,87
Bademovo ulje	100	0,33
Ulje sjemenki marelice	79	0,58

**Tablica 5** Antioksidativna snaga (AP) i vrijeme reakcije (tr) čajeva, svježeg voća i povrća (WEB 9)

Proizvod	AP (AU) [spinovi/(mg/min)]	tr (min)
<b>Čajevi i bilje</b>		
Zeleni čaj	95 229	0,35
Čaj od mente	21 238	0,54
Crni čaj	14 500	0,745
Čaj od maslačka	11 483	0,54
Biljni čaj	9 955	0,88
Kamilica	2 923	0,63
Šipak	1 746	2,25
<b>Svježe voće</b>		
Kivi	10 017	0,08
Limun	2 357	0,1
Borovnica	2 299	0,73
Crni ribiz	430	1,05
Trešnja	218	0,79
Rajčica	59	0,8
Jabuka	41	2,85
<b>Svježe biljke</b>		
Amarant	1 454	0,44
Blitva	362	0,39
Origano	6 180	0,77
Pepermint	1 328	0,82
Zelena salata	60	2,10
Lovor	2 357	0,71
Kadulja	1 210	0,58
Dragoljub ( <i>Tropaeolum</i> )	608	1,10

U preliminarnom istraživanju Cvetković i sur. (2020) određivana je antioksidativna snaga (AP) u sjemenkama paprike sorti *Podravka* i *Slavonka*. Sjemenke paprike sorte *Podravke* imale su AP vrijednost 107,00 AU i vrijeme reakcije (engl. reaction time)  $t_r = 1,01$  min, te karakterističnu težinu (engl. characteristic weight)  $w_c=3,056$  mg dok su sjemenke paprike sorte *Slavonka* imale AP=70,00 AU, vrijeme reakcije  $t_r= 1,1$  min i karakterističnu težinu  $w_c=4,271$  mg. Ovi rezultati su u korelaciji sa sadržajem polifenola u sjemenkama sorte *Podravka* (158,20 mg/100 g sjemenki) u odnosu na sadržaj polifenola u sorti *Slavonka* (149,9 mg/100 g sjemenki). Uzorak koji ima višu AP vrijednost ima nižu vrijednost za  $t_r$  (vrijeme reakcije) i  $w_c$  (karakteristična težina) jer su ove veličine obrnuto proporcionalne AP vrijednosti. Sa druge strane prema

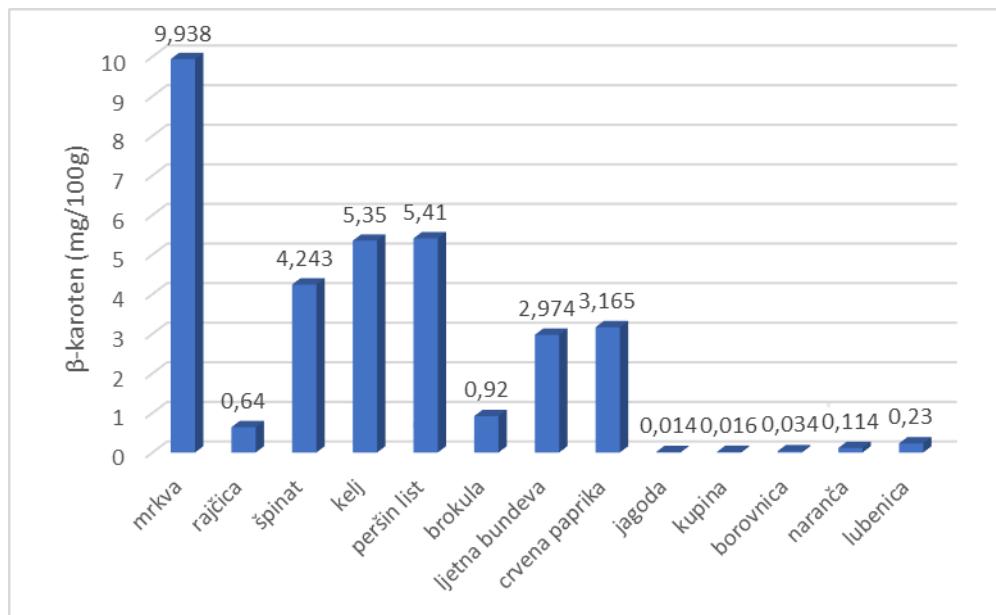
vremenu reakcije  $t_r$  koje je približno slično u oba uzorka može se prepostaviti da je u uzorcima prisutan isti antioksidans samo u različitim količinama pa je i AP vrijednost stoga različita.

### 2.2.2.5. Karotenoidi

Karotenoidi, također poznati po svom antioksidativnom potencijalu, imaju ograničenu upotrebu zbog velike osjetljivosti na oksidaciju svjetlošću. Likopen je najzastupljeniji karotenoid, koji se nalazi uglavnom u rajčicama, iako se često ne koristi kao prehrambeni antioksidans. S druge strane,  $\beta$ -karoten se koristi u pekarskim proizvodima, jajima i mlijecnim proizvodima. U mnogim namirnicama koje koriste karotene koristi se askorbinska kiselina ili vitamin E (tokoferoli) kako bi se iskoristila sinergistička djelovanja. Dosadašnja istraživanja pokazala su prisutnost spomenutih komponenti u ulju sjemenki paprike (Chouaibi i sur., 2019).  $\beta$ -karoten je karotenoidni spoj, koji je široko zastupljen u ljudskoj prehrani, osobito u voću i povrću, te se također nalazi u svim ljudskim tkivima pa čak i u sastavu krvi. Zbog svoje visoke bioaktivnosti često se koristi u medicini i farmaciji. Među brojnim funkcijama  $\beta$ -karotena u ljudskom tijelu, najvažnija je ipak opskrba organizma provitaminom A, što uvelike utječe na embrionalni razvoj, pravilan rast, vid, ali ima i niz drugih povoljnih utjecaja na zdravlje i razvoj. Brojne studije istraživale su njegovo antikancerogeno i antioksidativno djelovanje, te inhibitorsko djelovanje pojedinih gena (Berman i sur., 2014; Harasym i Oledzki, 2014; Zhang i sur., 2016). Raširena je njegova upotreba u prehrambenoj industriji. U prehrambenoj industriji  $\beta$ -karoten se koristi kao narančasto-crveni pigment u proizvodnji mnogih proizvoda, uključujući termički neobrađena bezalkoholna pića s okusom tropskog voća, jestive masti, sir, peciva i sladoled. U farmaceutskoj industriji koristi se kao sredstvo za bojanje tableta, dok se u kozmetičkoj industriji koristi kao sastojak krema koje štite kožne lezije od oksidacije i pružaju zaštitu od UV zračenja (Bogacz-Radomska i Harasym, 2018). U istom radu navode se i sadržaji  $\beta$ -karotena u nekom povrću (**Slika 4**).

Lutein i zeaksantin su karotenoidi koji se nalaze u mrežnici oka tj. u makuli na pozadini oka pa se nazivanju još i makularni pigmenti (Eisenhauer i sur., 2017). Makula pri pregledu ima žućkast izgled koji joj daju makularni pigmenti pa je stoga poznata još i po nazivu „žuta pjega“. Lutein i zeaksantin djeluju u makuli kao antioksidansi, štiteći oči od štetnih slobodnih radikala. Njihovo smanjenje s vremenom može narušiti zdravlje očiju (Roberts i Dennison, 2015; Bernstein i sur.,

2016). Važan izvor luteina i zeaksantin je žumanjak jajeta koji zbog svog visokog udjela masti poboljšava apsorpciju ovih karotenoida (Abdel-Aal i sur., 2013). Osim toga žumanjak jajeta je značajniji izvor luteina i zeaksantina od brojnih vrsta voća i povrća, prema istraživanju Sommerburg i sur. (1998). Povećana konzumacija luteina i zeaksantina povezana je sa smanjenjem rizika od AMD-a prema istraživanju Seddon i sur. (1994).



Slika 4 Sadržaj β-karotena u raznom voću i povrću (Bogacz-Radomska i sur., 2018)

#### 2.2.2.6. Steroli

Steroli su važni za normalnu funkciju svih živih organizama. Po kemijskom sastavu to su policiklički alkoholi čija jezgra se sastoji od tri šesteročlana i jednog peteročlanog prstena i pripadaju triterpenima. Glavni predstavnik sterola kod ljudi i životinja je kolesterol. U biljnem svijetu steroli su znatno brojniji i nazivaju se fitosteroli. Nalaze se u biljnim uljima, orašastim plodovima i mahunarkama. Najvažniji među fitosterolima su  $\beta$ -sitosterol, kampsterol i stigmasterol. Biljno ulje sa najvećim sadržajem ukupnih sterola je ulje kukuruznih klica, u kojem je udio  $\beta$ -sitosterola više od 50 % (Tablica 6). Fitosteroli imaju strukturu sličnu kolesterolu. Važne su nutritivne komponente koje reduciraju LDL kolesterol (lipoprotein male gustoće) i smanjuju rizik od ateroskleroze. Djelovanje fitosterola na smanjenje razine kolesterola bazirano je na biokemijskoj reakciji u kojoj molekule fitosterola zauzimaju mjesto kolesterola i tako smanjuju njegovu apsorpciju iz hrane u tankom crijevu s jedne strane i sa druge strane fitosteroli potiču nastanak LDL-receptora na stanicama jetre čime se LDL-

kolesterol uklanja iz krvi, te se njegova koncentracija u krvi snižava. Neki pokusi na životinjama pokazali su da fitosteroli usporavaju nastanak aterosklerotičnih nakupina (Reiner, 2008).

**Tablica 6** Granične vrijednosti za udio pojedinih sterola u nekim biljnim uljima (Izvor: Interni podaci Podravka d.d.)

<i>Steroli<sup>1</sup></i>	<i>Ulje</i>					
	<i>Maslinovo</i>	<i>Sojino</i>	<i>Repičino</i>	<i>Kuk. klica</i>	<i>Bučino</i>	<i>Suncokretovo</i>
<b>% od ukupnih sterola</b>						
Kolesterol	≤ 0,5	0,2-1,4	Do 1,3	0,2-0,6	trag	Do 0,7
Brasikasterol	≤ 0,1	do 0,3	5-13,0	do 0,2	-	do 0,2
Kampesterol	≤ 4,0	15,8-24,2	24,7-38,6	16,0-24,1	0,1-5,0	6,5-13,0
Stigmasterol	-	14,9-19,1	0,2-1,0	4,3-8,0	0,1-3,0	6,0-13,0
β-sitosterol	≥ 93,0	47,0 – 60,0	45,1-57,9	54,8-66,6	1,0-5,0	50,0-70,0
δ-5-avenasterol	-	1,5-3,7	2,5-6,6	1,5-8,2	-	do 6,9
δ-7-stigmastenol	≤ 0,5	1,4-5,2	do 1,3	0,2-4,2	-	6,5-24,0
δ-7-avenasterol	-	1,0-4,6	do 0,8	0,3-2,7	-	3,0-7,5
Spinasterol	-	-	-	-	20-40	-
Stigmastatrienol	-	-	-	-	16-30	-
Stigmastadienol	-	-	-	-	17-40	-
Ukupni steroli (mg/kg)	≥ 1000	1800-4500	4500-11300	7000-22100	2100-5600	2400-5000

<sup>1</sup> WEB 8, WEB 9

### 2.2.3. Senzorska svojstva

Senzorskim analizama u preliminarnom radu Cvetković i sur. (2020) utvrđeno je da je ulje sjemenki paprike dobiveno hladnim prešanjem intenzivne narančaste boje i arome na papriku, ugodne začinjenosti te da je prihvatljivije od strane potrošača u odnosu na ulje dobiveno ekstrakcijom superkritičnim CO<sub>2</sub>. Takvo ulje moglo bi imati kulinarsku primjenu kao salatno ulje, te bi se moglo dodavati umacima, juhama i

drugim jelima. Potencijal za komercijalizaciju i kulinarsku primjenu ovog ulja svakako je sadržaj γ-tokoferola, prirodnog antioksidansa u ulju koji uklanja slobodne radikale i na taj način inhibira oksidaciju ulja (Kamal-Eldin i sur., 1996; Saldeen i Saldeen, 2005). U istraživanju Yilmaz i sur. (2015) izrađen je aromatski profil, senzorski profil, te testiranje potrošača sa uljem sjemenki paprike sorte *Capia*, te je utvrđena niska prihvatljivost ulja od strane potrošača. Temeljem senzorskog profila utvrđeno je da su dominantne karakteristike ulja „zemljani“, „drvenast“ i „povrtni“ okus, te su to ujedno bile i glavne negativne karakteristike koje su smetale potrošačima. Obzirom da su u tom istraživanju testirana tri različita ulja sjemenki paprike (ulje dobiveno od tostiranih sjemenki, ulje dobiveno od enzimski tretiranih sjemenki i kontrolni uzorak), zaključeno je da sjemenke prije hladnog prešanja treba tostirati, a dobiveno ulje dezodorirati i rafinirati kako bi se poboljšala njegova senzorska svojstva i prihvatljivost od strane potrošača.

#### **2.2.4. SPF faktor**

SPF (engl. sun protection factor) ili faktor zaštite od sunca, se definira kao omjer UV (ultravioletnih) energije potrebne za proizvodnju minimalne eritemne doze (MED je najmanja doza UVB-zračenja koja uzrokuje na koži eritem jasno vidljiv 24 sata nakon obasjavanja) na zaštićenoj koži i energije potrebne za proizvodnju MED na nezaštićenoj koži (Wood i sur., 2000).

Podizanjem svijesti o zaštiti prirode, raste svijest ljudi o potrebi korištenja prirodne, "eco-friendly" kozmetike. „Eco-friendly“ kozmetika pojavila se u 60-tim godinama prošlog stoljeća i podrazumijeva kozmetiku koja je sigurna za čovjeka i okoliš. Potrošača jednako zanima ambalaža koja bi morala imati mogućnost recikliranja, ali i ono što je u sastavu proizvoda. Stoga znanstvenici ubrzano traže alternativne (prirodne) sastojke sa funkcionalnim učinkom u kozmetičkim proizvodima (Varka i sur., 2012).

U novije vrijeme sve je veća potreba za kremama za sunčanje visokog zaštitnog faktora što sugeriraju i liječnici. Naime, zbog nastanka ozonskih rupa uslijed ispuštanja freona i halona u zrak (industrijski proizvedeni plinoviti halogenirani ugljikovodici), dio ultraljubičastog zračenja prodire do Zemljine površine, koje bi inače zaustavio ozonski omotač, pa je sunčev zračenje sve štetnije za kožu i uzrokuje

različita oštećenja kože, prerano starenje, stvaranje bora, pa čak i rak kože (UNEP DTIE, 2002).

Godišnje se u više od milijun ljudi dijagnosticira rak kože, a više od 10 000 umire. Najčešće stradavaju dijelovi tijela koji su i najizloženiji poput lica, ramena, ruku i leđa (Golmohammadzadeh i sur., 2010). Negativne efekte na koži stvara ultraljubičasto (UV) zračenje, koje se može podijeliti na tri područja: UV-A (320 do 400 nm), UV-B (290 do 320 nm) i UV-C (200 do 290 nm). UV-C zračenje ne dospijeva na Zemlju, jer ga zaustavlja atmosfera, UV-B zračenje ozonski omotač ne filtrira u potpunosti pa ono djelomično dospijeva na Zemlju i stvara opeklane na koži. UV-A zračenje u potpunosti prodire na Zemlju i dopire do dubljih slojeva kože te izaziva njen prerano starenje. U današnje vrijeme funkcionalni sastojci koji imaju svojstva UV filtera i apsorbiraju UV zračenje ne koriste se samo u kremama za sunčanje nego i u proizvodima za svakodnevnu njegu kože i lica kao što su dnevne kreme, losioni, šamponi i dr. (Dutra i sur., 2004). Pojam „*fitokozmetika*“ odnosi se na kozmetiku koja koristi biljne ekstrakte i ulja u kozmetičke svrhe (Isaac i sur., 2008). Tako komponente kao što su polifenoli, a posebice flavonoidi apsorbiraju UV zrake (200-400 nm) pa se mogu koristiti kao filteri u kremama za sunčanje (Cooman i sur., 1998). Efikasnost krema za sunčanje određuje SPF (engl. sun protection factor-faktor zaštite od sunca). Što je vrijednost SPF faktora veća, to je proizvod efikasniji tj. pruža bolju zaštitu od opeklina (Wood i sur., 2000). Prema ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria) vodiču i FDA (Food and Drug Administration) preporukama ulje sjemenki paprike može se smatrati preparatom za sunčanje jer ima SPF faktor veći od 6 (Cefali i sur., 2016). Ulje sa najvećim SPF faktorom (7,549) je maslinovo ulje (**Tablica 7**).

**Tablica 7** Spektrofotometrijski izračun SPF faktora u biljnim uljima (Kaur i Saraf, 2010)

Vrsta ulja	SPF vrijednost izračunata spektrofotometrijom
Maslinovo ulje	7,549
Kokosovo ulje	7,119
Ricinusovo ulje	5,687
Bademovo ulje	4,659
Ulje senfa	2,105

Tablica 7 nastavak	
Chaulmoogra ulje <sup>1</sup>	2,019
Sezamovo ulje	1,771
Ulje paprene metvice	6,668
Tulsi ulje <sup>2</sup>	6,571
Ulje limunske trave	6,282
Ulje lavande	5,624
Ulje naranče	3,975
Ulje limuna	2,810
Ulje eukaliptusa	2,625
Ulje čajevca	1,702
Ulje ruže	0,248

<sup>1</sup> *Hydnocarpus* sp., Achariaceae

<sup>2</sup> *Ocimum sanctum* L.

## 2.2.5. Točka dimljenja ulja

Da bi se utvrdilo da li je neko ulje pogodno za pečenje i prženje utvrđuje se točka dimljenja ulja. Točka dimljenja je temperatura na kojoj ulje ili mast počinje isparavati i raspadati se (Juranić, 2017). Osim točke dimljenja, koristan parametar je i točka paljenja (viša je od točke dimljenja), a pri kojoj se pod utjecajem plamena ili iskre zapale pare nastale grijanjem. U ovoj fazi para još nema dovoljno i plamen se gasi. Ukoliko nastavimo sa zagrijavanjem iznad točke paljenja stvoriti se dovoljno pare da se plamen održi pa se to zove točka gorenja. Točke dimljenja, paljenja i gorenja služe kao mjerilo termičke stabilnosti masti koja se zagrijava na zraku (Bockisch, 1998). Točka dimljenja je fizikalno svojstvo ulja i masti koje upućuje na stabilnost prema termooksidaciji kojoj ulje može biti izloženo tijekom procesa pripreme hrane. To je temperatura pri kojoj počinje kondenzacija para masnih kiselina i drugih lipida. Kao i za ostala fizikalna svojstva ulja i masti i za ovo je odgovoran sastav triacilglicerola pojedine vrste ulja. Istraživanja su pokazala da najveći utjecaj na točku dimljenja ima stupanj hidrolitičkog kvarenja ulja koji se izražava udjelom slobodnih masnih kiselina (SMK) (Bockisch, 1998).

Proizvodi na bazi ulja i masti koji se upotrebljavaju u jestive svrhe mogu se podijeliti u dvije potpuno odijeljene grupe: (1) tekuća ulja, kao sojino, pamukovo i maslinovo ulje i (2) plastične masti, poput maslaca, margarina, biljna mast ili "shortening-a" (engl.

shortening) i svinjske masti (Swern, 1972). U pripremi nekih vrsta hrane nije od presudnog značenja da li su upotrijebljene tekuće ili krute masti, no u nekim je slučajevima njihova konzistencija od velike važnosti. Kod pripreme zelene salate potrebno je načiniti uljni film, pa se u tu svrhu mora upotrijebiti tekuće ulje dok su plastična mast, kao npr., maslac ili svinjska mast, sasvim neprimjerene za salatu. S druge strane, ne može se upotrijebiti ulje za salatu umjesto plastične masti u pripremi nekih kolača. Dizanje takvog kolača ovisi uglavnom o zraku koji je umiješan u mast dodanu u kolač, a zrak se ne može ugraditi u tekuće ulje (Swern, 1972). "Šortening" ili biljna mast se dobiva iz hidrogeniranih i djelomično hidrogeniranih biljnih ulja, kao što su kukuruzno, pamučno ili sojino ulje. Ima višu točku dimljenja od maslaca i margarina i po sastavu je u potpunosti masnoća (u usporedbi s maslacem i margarinom koji mogu sadržavati mlijeko (Swern, 1972). Fizikalna svojstva prikazana u **Tablici 8** imaju najveće opravdanje i utjecaj pri tumačenju stabilnosti ulja namijenjenih prženju. S obzirom na to da se kao minimalna točka dimljenja ulja/masti namijenjenog prženju navodi 238 °C (Gupta, 2005), niti jedno od navedenih ulja ne bi se smjelo koristiti za prženje, ali mogu biti osnova za pripremu „šorteninga“ za prženje uz neku od metoda modifikacije ulja/masti.

**Tablica 8** Točke dimljenja, točke paljenja i točke gorenja nekih biljnih ulja (Izvor: Interni podaci Podravka d.d.)

Ulje	SMK (%)	Točka dimljenja (°C)	Točka paljenja (°C)	Točka gorenja (°C)
Repičino*	0,08	218	317	344
Kikirikijevo*	0,09	207	315	342
Pamukovo*	0,04	223	322	342
Sojino*	0,04	213	317	342
Suncokretovo*	0,1	209	316	341
Kokosovo*	0,2	194	288	329
Palmino*	0,06	223	314	341
Ekstra djevičansko maslinovo ulje**	0,07	207	-	-
Djevičansko maslinovo ulje**	1,24	175	-	-

\*Bockisch,1998; \*\*Guillaume i sur., 2018.; SMK-slobodne masne kiseline

## **2.3. Trendovi u gastronomiji i kulinarska primjena ulja**

### **2.3.1. Trendovi u gastronomiji**

Gastronomija je kuharska vještina, a odnosi se na povezanost hrane sa poviješću, kulturom, po nekima i umjetnošću. Gastronomija je multidisciplinarna znanost koja nadilazi sam čin jedenja (Hasdemir i sur., 2022). Gurman (engl. Gourmet) je čovjek koji uživa i zna puno o dobroj hrani i piću, sladokusac (Epikurejac). Onaj koji voli uživati u hrani i piću, često u pretjeranim količinama je proždriljivac (engl. Gourmand). Gastronomist je osoba koja ujedinjuje teoriju i praksu u izučavanju gastronomije (Klaić, 1988; Solomon i Katz, 2003). Kulinarstvo, kulinarski (engl. Culinary) se odnosi na kuhinju ili kuhanje, a stil kuhanja (engl. Cuisine) povezan sa specifičnim sastojcima, tehnikama i pripravom jela i dio je neke kulture ili zemljopisne regije. Vjerojatno među najpoznatijima i najutjecajnijima na svijetu, je Francuska kuhinja (engl. French cuisine) koja predstavlja kulinaršku tradiciju Francuske, na koju su također utjecale mnoge susjedne kulture (Španjolska, Italija, Njemačka, Švicarska i Belgija). Među svjetski poznatim su Japanska, Kineska, Tajlandska, Indijska kuhinja, a u novije vrijeme i Skandinavska kuhinja.

Hrvatska kuhinja je heterogena, pod utjecajem različitih kultura pa svaki dio Hrvatske ima svoju kulinaršku tradiciju. Hrvatska kuhinja može se podijeliti u nekoliko regionalnih kuhinja poput istarske, dalmatinske, dubrovačke, ličke, zagorske, međimurske, podravske i slavonske. Svaka ima svoju posebnu tradiciju kuhanja karakterističnu za područje, a koja ne mora nužno biti dobro poznata u drugim dijelovima Hrvatske (Biluš i sur., 1996). Iz francuske kuhinje 1960-tih nastaje nova kuhinja (engl. Nouvelle cuisine), koja je karakterizirana kalorijski "lakšim" jelima, sa naglaskom na prezentaciju jela. Sredinom 1970-tih nastaje "fusion" kuhinja (engl. Fusion cuisine) koja spaja različite kulinarske tradicije na inovativan način, a 1988. javlja se molekularna kuhinja (engl. Molecular cuisine) ili molekularna gastronomija. Ona je definirana kao područje koje istražuje mehanizme fenomena koji nastaju prilikom pripreme i konzumacije hrane (Hervé, 2013). Hervé (2013) objasnio je kako je važno shvatiti da su jela disperzni sustavi, koji se mogu sastojati od plinovite, tekuće ili krute faze. Kuhanje mijenja fizikalnu strukturu izvornog materijala, ali način na koji jedemo hranu je primarno dio kulture te zato, kulinarske inovacije sporo ulaze u širu primjenu (npr. mikrovalna pećnica je nastala 1910. kao nova tehnika

sterilizacije od strane mikrobiologa). Drugi važni segment molekularne gastronomije je kulinarska preciznost. Kulinarska preciznost je testirana na više od 20000 primjera objavljenim u Francuskim kulinarskim knjigama (French culinary books) iz 1980-tih godina prošlog stoljeća (Hervé, 2005). "Note-by-note" kuhinja (engl. Note-by-note cuisine) je poseban stil kuhanja unutar molekularne gastronomije, osnovana od strane francuskog fizikalnog kemičara Hervé This-a, gdje se jela spravljaju od čistih, jednostavnih komponenata, umjesto životinjskih ili biljnih materijala (tkiva). Hervé je to opisao kao kada slikar stvara sliku osnovnim bojama. Početkom 21. stoljeća, javlja se pojam "fudija" (engl. Foodie) tj. ljubitelja hrane čiji je osobni i društveni identitet povezan sa kvalitetom hrane, kuhanjem, dijeljenjem iskustva i jedenjem. "Fudi" uklapa sve navedene aspekte u svoj životni stil (to je životni stil) te vrlo često putuje zbog novog i autentičnog iskustva povezanog sa hranom. Na tragu toga, razvija se posebna grana turizma–prehrambeni turizam (engl. Food Tourism), fokusiranog na putovanja zbog novih doživljaja/iskustava u vezi sa hranom (Getz i sur., 2014). Svježe i lokalno, autentično, porijeklo, okoliš, interpretacija, učenje, kreativnost, taktilno iskustvo, zajedničko stvaranje i uključivost, sve su to aspekti koji su važni "fudijima", pa se to može iskoristiti za promociju/marketing na mnogo načina u privlačenju takvog potrošača.

Razvijaju se nove podvrste prehrambenog turizma koje uključuju putovanja u neku destinaciju zbog hrane i pića, gdje se "fudiji" upoznaju sa cijelim procesom od uzgoja do prerade i kušanja npr. vinski turizam (engl. Wine tourism, zemlja Francuska), maslinarski turizam (engl. Olive tourism, Grčka, Španjolska), pivarski turizam (engl. Beer tourism, zemlja Belgija), kaveni turizam (engl. Coffee tourism zemlje Costa Rica, Columbia, Ekvador, Brazil), čajni turizam (engl. Tea tourism zemlje Kina, Indija, Šri Lanka, Japan, Indonezija), viski turizam (engl. Whiskey tourism, zemlja Škotska) (Getz i sur., 2014).

U knjizi "Novi trendovi u gastronomiji u kontekstu urbanog prostora" (Kowalczyk, 2020; Kowalczyk i Kubal-Czerwińska, 2020), naglašava se da moderna gastronomija uključuje promjene u dosadašnjem funkcioniranju restorana. Božić i Milošević (2021) ukazuju da moderni restorani uključuju različite aspekte održivosti, inovacije i nove pristupe komunikacije s potrošačima, kao i implementaciju novih gastronomskih trendova. Stavlja se naglasak na energetsku održivost restorana kroz upotrebu lokalnih sirovina (eko-inovacije) i energetski efikasnu kulinarsku opremu, opremanje

restorana LED rasvjetom i solarnim grijanjem, što može dovesti do rasta cijena usluge i proizvoda. Međutim, ulaganje u održivost je prilika za privlačenje novih potrošača i novi prihod, pa to treba iskoristiti na najbolji način i komunicirati prema potrošaču (Božić i Milošević, 2021).

Moderna gastronomija se ne dešava samo u restoranima, već i na novim mjestima poput trgovačkih centara, parkovima, ulicama (ulična hrana, engl. street food), ali to uključuje i nove prilike za inovacije (to-go hrana/obrok). Međutim jedenje izvan doma tj. na ulicama/tržnicama, poznato je od davnina u gotovo svim civilizacijama i na svim kontinentima. Stari Grci su običavali jesti pržene ribice na ulici, a siromašni građani starog Rima jeli su vani (npr. vrlo popularna je bila juha od slanutka sa komadićima kruha i tjesteninom), jer u svojim domovima nisu imali peći ili ognjišta gdje bi pripremali hranu. Početkom 16. st. u vrijeme Otomanskog carstva, Turska je imala prvi propis kojim je standardizirana ulična hrana. Popularni pomfrit (French fries) vjerojatno se pojavio kao ulična hrana u Parizu sredinom 19. stoljeća. Asteške tržnice imale su prodavače koji su prodavali pića kao što su atolli ("kaša napravljena od kukuruznog tijesta"), te gotovo 50 vrsta tamalesa (jelo napravljeno od purećeg mesa, zeca, gofa, žabe i ribe do voća, jaja i cvijeta kukuruza), a nudili su se i insekti. Ulična hrana stoljećima je iznimno popularna u Aziji (Japan, Kina (ramen), Tajland, Indija (kebab), Indonezija, Vijetnam), te na Bliskom Istoku (Egipat (sporo kuhanje od boba), Sirija) (Kowalczyk, 2020; Kowalczyk i Kubal-Czerwińska, 2020).

Gastronomija na kotačima (engl. Food Truck Gastronomy), također je poznata iz prošlosti, a u današnje vrijeme je također prilika za novu zaradu. U Varšavi i Krakovu, postoje mjesta u poslovnim četvrtima gdje tijekom tjedna dolaze vozila u kojima se priprema, kuha i prodaje hrana (food truck), ali također postoje i slobodne zone za takva vozila i tijekom vikenda (Kowalczyk, 2020; Kowalczyk i Kubal-Czerwińska, 2020).

Razvojem mobilnih i internetskih platformi 21. st. dolazi do razvoja novih tehnoloških kompanija za dostavu hrane iz restorana, u dom ili na posao, unutar manje udaljenosti (od restorana). 2014. osnovan je Wolt (Helsinki, Finska) koji djeluje u 22 zemlje i više od 80 gradova, zatim Glovo (Barcelona, Španjolska) koji osim hrane dostavlja i robu široke potrošnje i farmaceutske proizvode te djeluje u 400 gradova širom svijeta (2021. preuzima hrvatsku firmu Pauza) te Bolt (Talin, Estonija), koji osim dostave hrane, dodatno nudi i uslugu najma vozila, bicikala, mopeda do 25

km/h te dijeljenja auta (car-sharing) i djeluje u preko 500 gradova i više od 45 zemalja (Kowalczyk, 2020; Kowalczyk i Kubal-Czerwińska, 2020). U Švedskoj, na Sveučilištu Örebro razvija se posebna znanstveno-istraživačka disciplina kulinarska umjetnost i znanosti konzumiranja hrane (engl. Culinary Arts and Meal Science), koja stavlja naglasak na kombinaciju znanosti i praktičnih vještina, sa elementima umjetnosti u pripremi hrane. To je multidisciplinarno područje koje istražuje odnos etnologije, sociologije, antropologije, poslovne ekonomije, prehrane, tradicije i javnog zdravlja, a konzumiranje hrane u kontekstu prostora, proizvoda, atmosfere i upravljanja (Gustafsson, 2004). U SAD-u 1996. se razvila nova akademska disciplina - Kulinologija (engl. Culinology®), na prijedlog Udruženja kulinarskih istraživača (Research Chefs Association). Kulinologija spaja kulinarsku umjetnost sa znanosću o hrani te se smatra, da je razvoj Kulinologije značajno promijenio razvoj novih proizvoda u SAD-u (Cheng i sur., 2011).

Kao posebno područje gastronomije, razvila se neurogastronomija. Termin neurogastronomija, po prvi puta koristi američki neuroznanstvenik Gordon M. Shepard 2006. u znanstvenom članku u časopisu "Nature", gdje je opisuje kao disciplinu koja proučava kako biokemija pripreme hrane, molekularna biologija olfaktornih receptora i znanje o okusima utječe na mozak tj. zašto neku hranu mozak voli, a neku ne (Hasdemir i sur., 2022). Shepherd objavljuje 2011. godine knjigu pod nazivom "Neurogastronomija" (WEB 10), a 2014. godine osnovano je Međunarodno društvo za neurogastronomiju (International Society for Neurogastronomy), koje okuplja predstavnike kulinarske umjetnosti, poljoprivrede i prehrambene tehnologije, te kliničkih i osnovnih znanosti.

### 2.3.2. Kulinarska primjena ulja sjemenki paprike u gastronomiji

Ulje se u kulinarstvu primjenje u nekoliko tehnika: pečenje, prženje i pirjanje.

Duboko prženje se definira kao proces u kojem je hrana potpuno uronjena u vruće ulje na temperaturama obično između 175 °C i 190 °C, ali ulje za duboko prženje može doseći temperaturu iznad 205 °C. Kada se pravilno izvodi, duboko prženje ne čini hranu pretjerano masnom, jer vlaga u hrani odbija ulje. Vruće ulje zagrijava vodu u hrani, kuhajući je na pari; ulje ne može ići suprotno od smjera ovog snažnog toka jer (zbog svoje visoke temperature) vodena para gura mjehuriće prema površini (Sumnu i Sahin, 2008).

Pečenje je metoda pripreme hrane koja koristi suhu toplinu, obično u pećnici. Suha toplina pečenja mijenja oblik škroba u hrani i uzrokuje da njezina vanjska površina posmeđi, dajući joj atraktivan izgled i okus. Posmeđivanje je uzrokovanom karamelizacijom šećera i Maillardovom reakcijom. Maillardovo tamnjjenje događa se kada se šećeri razgrađuju u prisutnosti proteina. Budući da hrana sadrži mnogo različitih vrsta šećera i proteina, Maillardovo tamnjjenje pridonosi okusu širokog spektra hrane, uključujući oraštaste plodove, pečenu govedinu i pečeni kruh. Vlaga nikada nije u potpunosti "zapečaćena"; pa će s vremenom sastojak koji se peče postati suh (vlaga će ispariti). To je često prednost, osobito u situacijama kada je sušenje željeni rezultat, poput sušenja začinskog bilja ili pečenja određenih vrsta povrća (Figoni, 2011).

Pirjanje je metoda kuhanja koja koristi relativno malu količinu ulja ili masti u plitkoj tavi na relativno visokoj vatri. Kod pirjanja se svi sastojci odjednom zagrijavaju i brzo kuhaju. Kako bi se to olakšalo, sastojci se brzo premještaju po posudi, bilo pomoću posuđa ili uzastopnim trzanjem same posude. Tava za pirjanje mora biti dovoljno velika da drži svu hranu u jednom sloju, tako da para može izaći, što sprječava da se sastojci kuhaju i potiče razvoj mirisa. Za pirjanje je potrebno samo toliko masnoće da malo obloži dno posude; previše masnoće uzrokovat će prženje hrane i može ometati razvoj mirisa. Hrana se rasporedi po vrućoj masnoći u tavi i ostavi da porumeni, uz okretanje i ravnomjerno pečenje.

#### **2.4. Upotreba biootpada u razvoju prehrambenih proizvoda**

Znanstvena istraživanja kojima je bio cilj sagledati i dokazati nutritivnu vrijednost nusproizvoda koji ostaje nakon čišćenja paprike, uglavnom su se bavila osušenim sjemenkama paprike samljevenim u brašno i uljem sjemenki paprike koje je dobiveno različitim postupcima kao što je ekstrakcija otapalom, hladno prešanje, ekstrakcija superkritičnim CO<sub>2</sub> i propanom, ekstrakcija ultrazvukom i mikrovalovima (Azabou i sur., 2017; Konscek i sur., 2017; Chouaibi i sur., 2019; Yilmaz i sur., 2015; Gorinstein i sur., 2004; Cvetković i sur., 2022). Istraživanja su pokazala da se sjemenka paprike koja nastaje kao jedan od nusproizvoda obrade i prerade paprike ne mora koristiti samo kao hrana za životinje već se od nje može dobiti nutritivno vrijedno ulje.

Upotrebom brašna sjemenki paprike u razvoju prehrambenih proizvoda, zbog zamjene sastojaka višeg cjenovnog razreda ili zbog obogaćivanja proizvoda, bavili su

se Bostanci i sur. (2017), te Yilmaz i sur. (2020). Brašno sjemenki paprike prema istraživanjima je bogato vlaknima, proteinima te drugim nutrijentima, pa njegovo korištenje kao sirovine može novom proizvodu dati dodanu vrijednost. Zbog toga su Bostanci i sur. (2017) i Yilmaz i sur. (2020) istraživali primjenu sjemenki paprike u razvoju proizvoda kao što su slatki kremni namazi i umaci na bazi povrća i začina. U svojim istraživanjima kao nezaobilazan aspekt razvoja isticali su testiranje prihvatljivosti takvih proizvoda od strane potrošača. Jedino na taj način mogla se potvrditi mogućnost korištenja brašna sjemenki paprike u razvoju novih prehrambenih proizvoda. U slatke namaze na bazi čokolade i melase ugrađivano je brašno sjemenki paprike kao supsticija kikiriki maslacu, te je analizama utvrđeno da su novi namazi sadržavali od 18,16-19,76 % ukupnih vlakana u odnosu na standardne namaze na bazi maslaca od kikirikija koji su imali svega 8,26 % vlakana (Bostanci i sur., 2017). U drugom istraživanju Yilmaz i sur. (2018) provedeno je ispitivanje senzorskih karakteristika istih namaza, te je utvrđeno da je okus paprike manje izražen u čokoladnom namazu koji je sadržavao 23,67 % brašna sjemenki paprike, dok je namaz od melase sadržavao 30,11 % brašna sjemenki paprike. Prema rezultatima testiranja potrošača oba proizvoda su bila srednje razine prihvatljivosti, te bi ih trebalo unaprijediti po pitanju senzorske kvalitete. Nadalje, korištenjem brašna sjemenki paprike kao funkcionalnog sastojka u novim proizvodima, bavio se Yilmaz (2020), koji je aplicirao brašno sjemenki paprike u začinsko-povrtni umak te zaključio da umaci imaju visoku nutritivnu kvalitetu (karotenoidi, fenoli, amino kiseline, vlakna, minerali), te su visoko prihvaćeni od strane potrošača, ali potrebno je korigirati konzistenciju, te gorkasti okus umaka. Za razliku od sjemenki paprike čije iskorištenje je prema gore navedenom obrađeno u znanstvenim istraživanjima primjena ulja sjemenki paprike u razvoju novih prehrambenih proizvoda prema dostupnim literurnim podacima, nije obrađivana.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Zadatak rada

Zadatak ovog istraživanja bio je:

- Izdvojiti sjemenke paprike (*Capsicum annuum L.*) sorti *Slavonka* i *Podravka* kroz dvije uzastopne sezone berbe paprike (pošiljke paprike predstavljaju kombinaciju spomenutih dviju sorti), u Poluindustrijskom laboratoriju Podравke d.d, Koprivnica. Izdvojene sjemenke paprike osušiti na udio vlage ispod 10 %.
- Proizvodnja hladno prešanog ulja sjemenki paprike na pužnoj preši.
- Fizikalno-kemijskim analizama na ulju sjemenki paprike u dvije sezone berbe utvrditi sadržaj: 1) vode u ulju (gravimetrija), gustoće ulja (gravimetrija), indeks refrakcije ulja (refraktometrija), nesaponificirajuće tvari (ekstrakcija heksanom), saponifikacijski broj (titracija), slobodne masne kiseline (titracija), peroksidni broj (titracija), jodni broj (titracija), netopive nečistoće (gravimetrija); 2) Identificirati i kvantificirati masne kiseline u hladno prešanom ulju sjemenki paprike dviju sezona GC/FID.
- Odrediti fitonutritivni sastav ulja i AP (antioksidativna snaga) hladno prešanog ulja sjemenki paprike u dvije sezone berbe: tokoferoli-HPLC, ukupni polifenoli-Folin-Ciocalteu reagens sa spektroskopijom, flavonoidi-HPLC, LC/DAD, steroli - GC-FID, karotenoidi-HPLC/DAD, vitamin C-HPLC/DAD, AP (antioksidativna snaga)-ESR sa DPPH.
- Odrediti točku dimljenja i UV faktor hladno prešanog ulja sjemenki paprike dviju sezona - vizualno, UV faktor-UV-VIS.
- Odrediti razlike u senzorskim karakteristikama hladno prešanog ulja sjemenki paprike dviju sezona i testirati njegovu prihvatljivost od strane potrošača (Lawless i Heymann, 2010).
- Razviti proizvode (umak sa max. 10 % rafiniranog suncokretovog ulja i umak sa max 10 % hladno prešanog ulja sjemenki paprike) - razvoj proizvoda u laboratorijskim uvjetima, simulacija tehnologije u proizvodnji (blanširanje, kuhanje, mljevenje, vruće punjenje) (interni „know-how“).
- Odrediti nutritivni sastav gotovog proizvoda (umaci): mast-gravimetrija, zasićene masti-GC-FID, ukupna vlakna-gravimetrija, topiva/netopiva-

gravimetrija, ugljikohidrati-računski, proteini-Kjeldahl, natrij-ICP-OES, pepeo-gravimetrija, vлага-gravimetrija, šećeri-GC-FID.

- Napraviti identifikaciju i kvantifikaciju masnih kiselina u gotovom proizvodu metodom (GC/FID).
- Odrediti fitonutritivni sastav gotovog proizvoda, te antioksidativnu snagu (AP): tokoferoli-HPLC, ukupni polifenoli-Folin-Ciocalteu reagens sa spektroskopijom, flavonoidi-HPLC, LC/DAD, steroli-GC-FID, vitamin C-HPLC, AP-ESR sa DPPH.
- Napraviti senzorski profil umaka (QDA) i testiranje prihvatljivosti kod potrošača (umaci) - hedonistička ili afektivna metoda (Lawless i Heymann, 2010).
- Odraditi reološke parametre umaka na bazi rajčice-oscilacijska reologija (amplitude sweep).
- Istražiti mogućnost aplikacije ulja sjemenki paprike u gastronomiji (kulinarsko istraživanje trendova u gastronomiji - istraživanja Internet baza podataka).
  - Testiranje kulinarske primjene ulja pomoću različitih kulinarskih tehnika (pečenje, prženje, pirjanje).
  - Aplikacija ulja-razvoj kulinarskih prototipova 5 novih jela od strane kulinarskog istraživača (Podravka d.d. Laboratorij za na senzorska i kulinarska istraživanja).
  - Degustacija kulinarskih prototipova jela s potrošačima - test prihvatljivosti (hedonistička skala) (Lawless i Heymann, 2010).

#### 3.1.1. Kemikalije i standardi

Kemikalije i standardi su od sljedećih dobavljača:

Supelco (Bellefonte, PA, SAD), Sigma (MO-St.Louis; PA-Allentown, and WY-Laramie, SAD), Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, SAD; Germany; Oakville, ON, Kanada), Honeywell (Charlotte, NC, SAD), Nu-chek-prep (Elysian, MN, SAD), Merck (St. Louis, MO, SAD; Darmstadt, Njemačka), Acros Organics (Morris Plains, NJ, USA; Hangzhou, Kina; Geel, Belgija), Carlo Erba (Milano, Italija), Ultra Scientific (Bologna, Italija), HPC (Cunnersdorf, Njemačka), CHEM-LAB (Zedelgem, Belgija), VWR International (Radnor, PA, SAD) i FAPAS (York, Velika Britanija).

Standardni materijali za pojedine parametre su:

- dijetalna vlakna CAS 7783-20-2 i QC materijal T2494,
- polifenoli galna kiselina CAS 5995-86-8,
- steroli 5-alfa-kolestan-3-beta-ol,
- indeks refrakcije CRM 99182.100,
- masne kiseline na GC standard 36,
- bjelančevine CAS 103-84-4, CAS 7783-20-2 i CAS 57-50-1
- šećeri D-fruktoza, D-(+)-glukoza, D-laktoza monohidrat, D(+)-galaktoza, saharoza i D-maltoza monohidrat
- natrij standard u skladu sa ISO vodičem 34, P/N ICP-111

Kemikalije: natrijev sulfat, natrijev acetat, kalijev klorid, petroleter, heksan, cikloheksan, aceton, etanol, ditiotreitol, klorovodična kiselina, Wijsov reagens, natrijev tiosulfat, dietileter, natrijev hidroksid, kalijev hidroksid, octena kiselina, iso-oktan, kalijev jodid, škrob, borna kiselina, nitratna kiselina, enzimi, eterbenzin, fosfovolframova kiselina, tetrabutilamonijev hidrogensulfata, fosfomolibdenova kiselina, acetonitril, trifluorocetna kiselina izopropanol, metanol, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil, piridin i trimetilsililimidazol.

### **3.1.2. Priprema sjemenki paprike sezona 2020./2021.**

Priprema sjemenki za dobivanje ulja, se sastojala od 4 koraka:

**Tablica 9** Faze pripreme sjemenki paprike iz sezona 2020. i 2021.

br.	Faza obrade	Način i sezona
1.	Ručno pranje i odvajanje sjemene lože sa sjemenkama i peteljki, od mesa (fileta) ploda paprike	identično sezona 2020. i 2021.
2.	Odvajanje sjemenki od sjemene lože i peteljki	Ručno-sezona 2020. Mehanički-sezona 2021.
3.	Sušenje sjemenki paprike do 10 % vlage	na zraku-sezona 2020. mehanički u struji suhog zraka-sezona 2021.
4.	Pakiranje suhih sjemenki	identično sezona 2020. i 2021.

### 3.1.2.1. Prijem paprike



**Slika 5** Kašete paprike *Podravke* i *Slavonke* (zapremnina kašete cca 220 kg) (Izvor: Podravka d.d.)

U svrhu ovog istraživanja korištena je paprika *Capsicum annuum* L. sorti *Podravka* i *Slavonka*. Svježi plodovi paprike dopremani su transportnim vozilom u kašetama (**Slika 5**) od cca. 220 kg u Podravkin poluindustrijski laboratorij na adresu Ante Starčevića 32, Koprivnica. Sjemenke su izdvojene tijekom sezone prerade paprike 2020. i 2021. u razdoblju od 20.08. do 15.10. Paprika je bila iz područja Sjeverozapadne Hrvatske, iz okolice Črešnjevice, Podravina.

### 3.1.2.2. Pranje paprike i izdvajanje sjemenki iz biootpada

Po primitku paprike u kašetama, plodovi su prebačeni u perforirana kolica (cca 50 kg), te su plodovi prani i izdvojena je sjemenka u sezoni 2020. (ručno), a u sezoni 2021. pomoću uređaja (Laboratorijski prototip uređaja za izdvajanje sjemenki paprika (CROTEH d.o.o.) (**Slika 6**).



**Slika 6** Laboratorijski prototip uređaja za izdvajanje sjemenki paprika (CROTEH d.o.o., 2021.) (Izvor: Podravka d.d.)

Tijekom sezone 2021., prijem, pranje i odvajanje sjemene lože i peteljki se odvijalo na isti način kao i u sezoni 2020., osim što su se sjemenke mehanički odvajale u posebnom dizajniranom, laboratorijskom prototipu uređaja za odvajanje sjemenki (**Slika 6**), koji je izrađen u sklopu projekta "Razvoj inovativnih proizvoda od nusproizvoda tijekom prerade povrća KK.01.2.1.02.0069, sufinanciranom iz Operativnog programa Konkurentnost i kohezija. Laboratorijski prototip radi po principu rotirajućeg, perforiranog bubnja pogonjenog strujom, u koji se ručno ubacuje sjemena loža sa sjemenkama. Sjemenke uslijed centrifugalne sile prilikom okretanja bubnja, izlaze kroz perforirane otvore van i padaju u podložak koji se nalazi ispod bubnja.

#### 3.1.2.3. Sušenje sjemenki paprike

Tijekom sezone 2020. sjemenke paprike su stavljane na male plastične podloške u tankom jednoličnom sloju oko 200 g na jedan podložak. Sjemenke paprike su pokriveni gazom i postavljene na površine laboratorijskih stolova. Ulazna vлага svježih sjemenki paprike je bila 50-55 %, a sušenje se provodilo do vlage ispod 10 %. Vлага se određivala sušenjem do konstantne mase, na brzom vlagomjeru u Pilot laboratoriju u Podravki (model: MA.50.R, Radwag, Poljska, 2020.). Vrijeme sušenja kretalo se u rasponu od 12 do 24 sata ovisno o dinamici sušenja te vremenskim uvjetima. Kako bi se osigurala zdravstvena ispravnost ulja sjemenke paprike su dodatno tostirane na 130 °C kroz 20 minuta što je definirano od strane eksperata iz mikrobiološkog laboratorija u Podravki. Tostiranje/sterilizacija je provedeno u pećnici (model: Beko, GM 15321-DX, GO1H04, Turska, 2018.). Tijekom sezone 2021. sjemenke izdvojene u poluindustrijskom uređaju za izdvajanje sjemenki, ručno su prebačene u posebno dizajnirani uređaj za sušenje (**Slika 7**), izrađen u sklopu projekta Razvoj inovativnih proizvoda od nusproizvoda tijekom prerade povrća KK.01.2.1.02.0069 sufinanciranom iz Operativnog programa Konkurentnost i kohezija. Sušenje se provodilo u struji toplog, komprimiranog zraka koji se upuhivao u spremnik sa sjemenkama s donje strane uređaja, tako da su one lebdjele. Ulazna vлага sjemenki je bila 50-55 %. Uređaj je punjen sa 2 do 2,5 kg svježih sjemenki. Režim sušenja u sušioniku provodio se u dvije faze:

- na 80 °C kroz 50-60 minuta-faza sušenja
- na 130 °C kroz 20 minuta-faza sterilizacije

Sušenje se provodilo do vlage ispod 10 %, kako je bila i u sezoni 2020. Vlaga se mjerila na brzom vlagomjeru metodom sušenja do konstantne mase, u Pilot laboratoriju u Podravki (model: MA.50.R, Radwag, Poljska, 2020.).



**Slika 7** Sušenje i sterilizacija sjemenki paprike 2021. (Izvor: Podravka d.d.)

#### 3.1.2.4. Pakiranje sjemenki

Nakon sušenja, sjemenke su raspoređene u tankom jednoličnom sloju na plastične podloške i ohlađene na sobnu temperaturu (25 °C). Nakon hlađenja sjemenke su zapakirane i vakuumirane u polietilenske vreće po 1 kg, te čuvane u hladnjaku (model: Forcar, G-GN1410TN, 2021.). Sjemenke su čuvane 3-7 dana u hladnjaku, prije postupka hladnog prešanja.

### 3.1.3. Proizvodnja ulja sjemenki paprike

#### 3.1.3.1. Hladno prešanje ulja sjemenki paprike

Zapakirane suhe sjemenke paprike sezone 2020. i sezone 2021., u roku 3-7 dana od postupka sušenja i pakiranja su prešane. Iz sjemenki paprike, postupkom hladnog prešanja na laboratorijskoj pužnoj preši (KOMET, screw oil expeller Ca 59 G) proizvedeno je sirovo ulje. Pužna preša se sastoji od dozirnog lijevka (**Slika 8**), 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 grijače glave preše s automatskom kontrolom temperature grijanja. Sjemenke su u početku dodavane

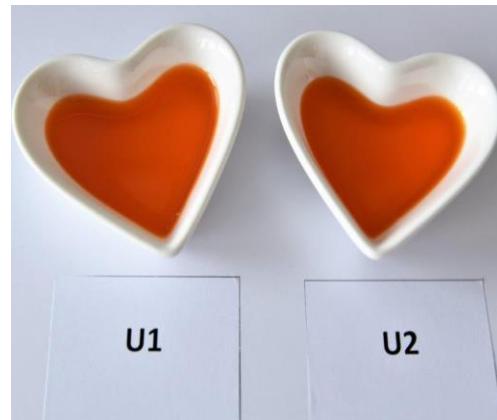
postupno kako bi se izbjeglo začepljenje glave preše. Postupak prešanja provodio se pri sljedećim procesnim parametrima: temperature zagrijavanja grijачe glave preše ( $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), broj okretaja (20 okr/min), te veličine otvora glave pužne preše (8 mm) za izlaz pogače. U postupku hladnog prešanja dobiveno je ulje sjemenki paprike i pogača nastala kao nusproizvod hladnog prešanja. Ideničan postupak dobivanja ulja je proveden sa sjemenkama dobivenim u sezonomama 2020. i 2021.



**Slika 8** Preša i dijelovi preše s motorom i glavom za prešanje (Izvor: autor)

#### 3.1.3.2. Taloženje ili sedimentacija ulja nakon prešanja

Taloženje ili sedimentacija je postupak odvajanja nečistoća iz sirovog ulja jer ovo ulje koje je nastalo postupkom hladnog prešanja može sadržavati sluz, mehaničke nečistoće i vodu te one mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu ulja. Taloženje (sedimentacija) je omogućeno zbog gravitacije i spontanog taloženja nepoželjnih supstanci na dno spremnika, zbog razlike u gustoći u odnosu na gustoću ulja. Nakon taloženja (10 dana sirovo ulje se skladištilo na tamnom mjestu, a potom je provedeno dekantiranje i filtracija) dobiveno je finalno hladno prešano ulje sjemenki paprike crvenkasto narančaste boje, karakterističnog mirisa i okusa na papriku (**Slika 9**). Ulje je zapakirano u tamne boce sa čepom od 500 mL, te čuvano u hladnjaku na  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , do 15 dana prije slanja na analize.



**Slika 9** Ulje sjemenki paprike sezone 2020. i 2021. (Izvor: Podravka d.d.)

### 3.1.4. Priprema umaka na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike sezone 2021.

Kako bi se potvrdila aplikabilnost ulja sjemenki paprike u industrijski proizvedenoj hrani, razvijen je proizvod „Umak na bazi povrća“ od strane Korporativnog razvoja proizvoda Podravka d.d. Umak na bazi povrća je inovativan proizvod koji u svom sastavu nema aditive, niti konzervanse, čak niti dodanog šećera. 85 % proizvoda čini povrće i slanutak, te se može reći da je to proizvod na liniji sa najnovijim trendovima prirodnosti koji se očekuju od prehrambenih proizvoda. Proizvod je glatke, fine strukture, srednje guste konzistencije i blago narančaste boje koja podsjeća na papriku (**Slika 10**). Vrsta ambalaže proizvoda je squeeze boca, te poput ketchupa služi kao dodatak sendvičima, kanapeima, za pizzu, krumpiriće, roštilj, kobasicu i dr. To je proizvod koji u svom sastavu osim povrća i začina ima i određeni udio ulja kako bi mu konzistencija bila maziva. Kako bi se potvrdila teza aplikabilnosti ulja sjemenki paprike u umaku, razvijena je varijanta „Umaka na bazi povrća“ sa suncokretovim uljem (UP1) koja predstavlja neku vrstu standarda jer uobičajeno se suncokretovo ulje koristi u ovakovom tipu proizvoda i varijanta „Umaka na bazi povrća“ UP2 sa istom količinom ulja sjemenki paprike sezone 2021. (U2). Dakle, jedina razlika u obje vrste umaka bila je vrsta ulja. Sve ostale vrste sastojaka i njihovi udjeli (**Tablica 11**) kao i postupak pripreme i pakiranja bili su identični. Postupak pripreme sastojao se u tome da su sve komponente homogenizirane uz podizanje temperature te je smjesa zagrijana na 90 °C. Nakon kuhanja proizvod je samljeven na korundnom mlinu (MK-95, Fryma Koruma, 2016) i vruće punjen (85 °C) u squeeze bocu te zatvoren na induksijskoj varilici (MR-CS 600, Patlite, 2015).



**Slika 10** Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) i umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2) (Izvor: Podravka d.d.)

Sastojci proizvoda Umak na bazi povrća UP1 i Umak na bazi povrća UP2 dani su u (**Tablici 10**). Udjeli i vrste sastojaka su iste osim vrste ulje. Na taj način ispitivan je utjecaj samog ulja na proizvod sa različitih aspekata od nutritivnog, fitonutritivnog, reološkog do senzorskog koji je uključivao dva aspekta, senzorski profil i testiranje prihvatljivosti od strane potrošača.

Temeljem analiziranih nutritivnih parametara izrađena je tablica nutritivnih vrijednosti (**Tablica 11**) kao neophodan element deklaracije proizvoda.

**Tablica 10** Sastojci Umaka UP1 i Umaka UP2

Sirovina	Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1)	Umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2)
	%	%
crvena paprika	57,63	57,63
jabuka kaša	9,71	9,71
slanutak	7,00	7,00
suncokretovo ulje / ulje sjemenki paprike	6,79	6,79
voda	6,21	6,21
jabučni ocat	4,50	4,50
koncentrat rajčice	4,00	4,00
sol	1,70	1,70
luk prah	1,70	1,70
začini	0,76	0,76
ukupno	100,00	100,00

**Tablica 11** Nutritivne tablice za umak UP1 i umak UP2

Prosječna hranjiva vrijednost 100 g proizvoda		
parametar / proizvod	Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1)	Umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2)
Energija	105 kcal / 441 kJ	107 kcal / 450 kJ
Masti	6,8 g	7,3 g
od kojih zasićene masne kiseline	0,8 g	1,1 g
Ugljikohidrati	8 g	7,6 g
od kojih šećeri	4 g	3,7 g
Vlakna	2,3 g	2,4 g
Bjelančevine	1,7 g	1,6 g
Sol	1,6 g	1,6 g

Napomena: vrijednost energije umaka izračunava se prema iznosima masti, bjelančevina, ugljikohidrata i dijetalnih vlakana, a izražava se u kcal ili kJ na 100 g prema važećoj regulativi 1169/2011 i zahtjevima deklariranja nutritivnih vrijednosti na hrani i proizvodima.

Obzirom na sastav proizvoda prosječne hranjive vrijednosti umaka UP1 i UP2 su slične. Energetska vrijednost oba umaka je isto tako približno ista (UP1: 105 kcal; UP2: 107 kcal).

### 3.1.5. Priprema kulinarskih prototipova

Kako bi se potvrdila pretpostavka da je ulje sjemenki paprike pogodno za primjenu u gastronomiji u Laboratoriju za senzorku i nutricionizam Podravke, razvijeno je pet kulinarskih prototipova jela pripremljenih različitim kulinarskim tehnikama. Kulinarske tehnike koje su ispitivane u ovom istraživanju bile su: hladna primjena, pečenje, prženje i pirjanje. U svrhu ovog ispitivanja razvijeni su slijedeći kulinarski prototipovi jela: Focaccia sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehnika „pečenje“ (**Prilog 1**); Rižoto od kukuruza sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehnika „pirjanje“ (**Prilog 2**); Salata od tri graha-hladna kulinarska primjena kao „salatno ulje“ (**Prilog 3**); Pohani kruh-kulinarska tehnika „prženja“ (**Prilog 4**); Hummus sa uljem sjemenki paprike-hladna kulinarska primjena kao „začinsko ulje“ (**Prilog 5**).

### 3.1.6. Analitičke metode

U ovom radu analize parametara podijeljene su u grupe: fizikalno-kemijske analize, identifikacija i kvantifikacija te sastav masnih kiselina, analize fitonutritivnog sastava i antioksidativne snage (AP), točka dimljenja i UV faktor, nutritivne analize, senzorske analize, analiza viskoznosti i reološke analize (**Tablica 12**).

**Tablica 12** Analize i metode korištene u radu razvrstane po grupama analiza i matriksu

Vrsta analize	Parametar	Metoda	Matriks
Fizikalno – kemijske	Vлага (voda u ulju)	Gravimetrijski	ulja
	Gustoća	Gravimetrijski	ulja
	Indeks refrakcije	Refraktometrija	ulja
	Neosapunjive tvari	Ekstrakcija sa heksanom	ulja
	Saponifikacijski broj	Titrimetrijski	ulja
	Slobodne masne kiseline	Titrimetrijski	ulja
	Peroksidni broj	Titrimetrijski	ulja
	Jodni broj	Titrimetrijski	ulja
	Netopive nečistoće	Gravimetrijski	ulja
Identifikacija i kvantifikacija masnih kiselina	Zasićene masne kiseline	GC - FID	ulja i umaci
	Mononezasićene masne kiseline		
	Polinezasićene masne kiseline		
	Sastav masnih kiselina	GC - FID	ulja i umaci
	Mast	Soxhlet	ulja
Fitonutritivni sastav i AP	α-tokoferol	HPLC-FLD	ulja i umaci
	β-tokoferol		
	γ-tokoferol		
	δ-tokoferol		
	Ukupni polifenoli	Folin Ciocalteu UV-VIS	ulja i umaci
	Katehini (Flavonoidi)	LC-DAD-MS/MS	ulja
	Rutin (Flavonoidi)	HPLC-DAD	ulja
	Kvercetin (Flavonoidi)		
	Vitamin C	HPLC-DAD	ulja i umaci

### 3. Eksperimentalni dio

Tablica 12 nastavak			
Fitonutritivni sastav i AP	Steroli grupa	GC-FID	ulja i umaci
	Antioksidativni parametri	DPPH s ESR	ulja i umaci
	β (beta)-karoten (Karotenoidi)	HPLC - DAD	ulja
	Lutein (Karotenoidi)		
	Zeaksantin (Karotenoidi)		
Točka dimljenja	Točka dimljenja	Vizualno	ulja
UV faktor	UV faktor	Spektrofotometrijski	ulja
Fizikalno-kemijske Nutritivni sastav	Vлага	Gravimetrijski	umaci
	Bjelančevine	Kjeldahl	umaci
	Masti	Gravimetrijski	umaci
	Ugljikohidrati	Računski	umaci
	Šećeri	GC-FID	umaci
	Ukupna dijetalna vlakna	Gravimetrijski	umaci
	Topiva dijetalna vlakna		
	Netopiva dijetalna vlakna		
	Natrij (Na)	ICP-OES	umaci
	Pepeo	Gravimetrijski	umaci
Reološke analize	Viskoznost	Rotacijski	ulja i umaci
	Krivulje tečenja	Rotacijski	umaci
	Analiza promjenom amplitude	Oscilacijski	umaci
	Frekvencijski ovisni dijagrami	Oscilacijski	umaci
	Tiksotropona svojstva 3ITT test	Oscilacijski	umaci
Senzorske analize	Senzorski profil	QDA	ulja, umaci, prženi krumpirici
	Testiranje potrošača	Hedonistička skala	ulja, umaci, kulinarski prototipovi jela
	JAR metoda	„baš kako treba“	kulinarski prototipovi

#### 3.1.6.1. Određivanje vlage gravimetrijski

Uzorak ulja sjemenki paprike se suši u termostatskoj pećnici na 103 °C/2 sata, izravno u kapsuli, sa pijeskom. Sadržaj vode zatim se određuje težinom prema

**formuli (1).** Određivanje vlage u ulju napravljeno je u skladu sa ISO 5534:2004 i Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019) (WEB 8).

$$\text{udio vlage} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 [\%] \quad (1)$$

Gdje je:

$m_0$  – masa staklene posudice [g],

$m_1$  – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja [g],

$m_2$  – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja [g].

### 3.1.6.2. Određivanje gustoće gravimetrijski

Specifična težina (ili prividna gustoća) proizvoda određuje se izračunavanjem odnosa između poznate količine proizvoda i njegovog volumena, uključujući doprinos koji daje zrak prisutan u uzorku. Izražava se u g/mL ( $1\text{g/mL} = 1000 \text{ kg/m}^3$ ). Gustoća se određuje izračunavanjem odnosa između poznate količine uzorka i njegovog volumena. Izražava se u g/mL prema **formuli (2)**:

$$\text{gustoća} = \frac{m}{V} [\text{g/mL}] \quad (2)$$

Gdje je:

$m$  – masa uzorka [g],

$V$  – volumen uzorka [ml].

### 3.1.6.3. Određivanje indeksa refrakcije refraktometrijski

Indeks refrakcije određuje se prema metodi ISO 6320:2000. Uzorak za mjerjenje indeksa refrakcije ulja prethodno se suši i filtrira. Priprema uzorka provodi se prema ISO 661. Mjerjenje se provodi kod referentne temperature od  $20^\circ\text{C}$ . Prilikom mjerjenja potrebno je održavati temperaturu prizme u uređaju (Atago, DR – A1) konstantnom cirkuliranjem vode u vodenoj kupelji. Temperaturu je potrebno pratiti termometrom. Prije doziranja uzorka ulja u uređaj, potrebno je prizmu očistiti odgovarajućim reagensom poput acetona ili toluena. Mjerjenje se provodi očitavanjem vrijednosti indeksa refrakcije i temperature mjerjenja. Postupak se ponavlja tri puta, a vrijednost indeksa refrakcije izražava se kao aritmetička sredina. Ako je razlika između referentne i izmjerene temperature manja od  $3^\circ\text{C}$ , indeks refrakcije izračunava se prema **formuli (3)**:

$$\text{indeks refrakcije} = n_D^{t_1} + F (t_1 - t) \quad (3)$$

Gdje je:

$t_1$  – mjerena temperatura [°C],

$t$  – referentna temperatura [°C],

F – definirani faktor za određenu referentnu temperaturu (za 20°C 0,00035).

### 3.1.6.4. Određivanje neosapunjene tvari ekstrakcijom sa heksanom

Neosapunjive tvari određuju se prema metodi ISO 18609:2000, ekstrakcijom heksanom. Neosapunjive tvari su sve tvari prisutne u uzorku koje nakon saponifikacije kalijevim hidroksidom i ekstrakcijom heksanom nisu isparljive određenim postupcima. Neosapunjive tvari uključuju lipide prirodnog porijekla kao što su steroidi, više ugljikovodike i alkohole, alifatske i terpenske alkohole, kao što su neke strane organske tvari ekstrahirane otapalom i neisparljive na temperaturi 103 °C (npr. mineralna ulja).

Princip metode se temelji na saponifikaciji masti ili ulja kuhanjem uz povratno hladilo etanolnom otopinom kalijevog hidroksida. Ekstrakciji neosapunjivih tvari iz sapunske otopine heksanom ili petroleterom na 40 – 60 °C, te uparavanju otapala i vaganju ostatka nakon sušenja.

Sadržaj neosapunjivih tvari izražava se u postotku, a izračunava prema **formuli (4)**:

$$\text{neosapunjive tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 [\%] \quad (4)$$

Gdje je:

$m_0$  – masa uzorka [g],

$m_1$  – masa ostatka [g],

$m_2$  – masa ostatka dobivenog iz slijepoje probe [g].

### 3.1.6.5. Određivanje saponifikacijskog broja titrimetrijski

Saponifikacijski broj određuje se prema metodi ISO 3657: 2002.

Prema definiciji, saponifikacijski broj je jednak miligramima kalijevog hidroksida potrebnog za osapunjjenje jednog grama ulja ili masti. Princip metode se temelji na

saponifikaciji uzorka kuhanjem uz povratno hladilo s etanolnom otopinom kalijevog hidroksida te titraciji otopinom klorovodične kiseline.

Saponifikacijski broj se izražava u miligramima kalijeva hidroksida po gramu uzorka, a izračunava prema **formuli (5)**:

$$\text{saponifikacijski broj} = \frac{(V_0 - V_1)}{m} \times 56,1 \times c \text{ [mg KOH/g]} \quad (5)$$

Gdje je:

$V_0$  – volumen 0,5 mol/L otopine klorovodične kiseline utrošene za titraciju slike probe [mL],

$V_1$  – volumen 0,5 mol/L otopine klorovodične kiseline utrošene za titraciju uzorka [mL],

$m$  – masa uzorka [g],

$c$  – koncentracija klorovodične kiseline [mol/L].

Svaka vrsta ulja ima svoje karakteristične vrijednosti saponifikacijskog broja. Određivanje saponifikacijskog broja može imati ulogu u utvrđivanju autentičnosti ili patvorenju nekih visokokvalitetnih vrsta ulja. Saponifikacija je proces razgradnje neutralnih masnoća na glicerol i masne kiseline djelovanjem lužine, dok je saponifikacijski broj mjera prosječne molekulske mase triacilglicerola u uzorku (Dobra, 2017). Što je vrijednost saponifikacijskog broja niža to je viša prosječna molekulska težina triacilglicerola u uzorku. Saponifikacijski broj je obrnuto proporcionalan prosječnoj molekulskoj masi masnih kiselina ili duljini njihovog lanca (Jovanović, 2018).

### 3.1.6.6. Određivanje slobodnih masnih kiselina titrimetrijski

Uzorak životinjske masti ili ulja se otopi u miješanoj otopini etanol/dietileter i titrira otopinom natrijeva hidroksida (0,1 mol). Navedeno je vidljivo po **formuli (6)**:

$$\text{udio SMK} = \frac{V \times c \times M \times 100}{1000 \times m} [\%] \quad (6)$$

Gdje je :

$V$  – volumen 0,1 mol/L NaOH [mL],

$c$  – koncentracija NaOH [mol/L],

m – masa uzorka [g].

M – molarna masa (g/mol) kiseline s kojom ćemo izraziti rezultat [282 g/mol – kao oleinska].

### 3.1.6.7. Određivanje peroksidnog broja titrimetrijski

Određivanje peroksidnog broja provodi se prema metodi ISO 3960:2001. Uzorak životinjske masti ili ulja tretira se otopinom octene kiseline i iso-oktanom, doda se i kalijev jodid. Oslobođeni jod se titrira vodenom otopinom natrijeva tiosulfata uz indikator škrob. Peroksidni broj računa se prema **formuli (7)**:

$$\text{peroksidni broj} = \frac{1000(V - V_0) \times c \times F}{2 \times m} \text{ [mmol O}_2/\text{kg}] \quad (7)$$

Gdje je:

V – volumen otopine natrijeva tiosulfata [mL],

$V_0$  – volumen otopine natrijeva tiosulfata utrošenog za slijepu probu [mL],

c – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata [mol/L],

F – faktor otopine natrijeva tiosulfata,

m – masa uzorka [g].

### 3.1.6.8. Određivanje jodnog broja titrimetrijski

Jodni broj predstavlja grame joda ili nekog drugog halogenog elementa, koji može vezati 100 g ulja ili masti, a predstavlja mjeru njihove nezasićenosti. Određivanje se provodi prema metodi ISO 3961:1996.

Princip metode se temelji na otapanju uzorka u otapalu i dodatku Wijs-ovog reagensa. Nakon toga se dodaje otopina kalijevog jodida i voda, a oslobođeni jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata.

Jodni broj se izračunava prema **formuli (8)**:

$$\text{jodni broj} = \frac{(V_0 - V_1) \times 1,27}{m} \text{ [g I}_2/\text{100 g]} \quad (8)$$

Gdje je:

$V_0$  – volumen natrijeva tiosulfata utrošenog za titraciju slijepе probe [mL],

$V_1$  – volumen natrijeva tiosulfata utrošenog za titraciju uzorka [mL],

$m$  – masa uzorka [g].

#### 3.1.6.9. Određivanje netopivih nečistoća gravimetrijski

Pod netopivim nečistoćama u mastima i uljima podrazumijeva se ukupna količina nečistoća izražena u postotku koje su netopive u n-heksanu ili petroleteru. U nečistoće se ubrajaju mehaničke nečistoće, mineralne tvari, ugljikohidrati, dušični spojevi, razne smole, kalcijevi sapuni, oksidirane masne kiseline, laktone masnih kiselina i dijelom alkalni sapuni, hidroksi masne kiseline i njihovi gliceridi. Određivanje netopivih nečistoća provodi se prema metodi ISO 663:2000.

Princip metode se temelji na obradi uzorka n-heksanom ili petroleterom u suvišku, filtraciji, ispiranju ostatka otapalom, te sušenju na temperaturi 103 °C i vaganju.

Količina netopivih nečistoća se izračunava prema **formuli (9)**:

$$\text{netopive nečistoće} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100 [\%] \quad (9)$$

Gdje je:

$m_0$  – masa uzorka [g],

$m_1$  – masa posudice s poklopcom i filter papirom ili masa lončića za filtriranje [g],

$m_2$  – masa posudice s poklopcom i filter papirom s osušenim ostatkom ili masa lončića za filtriranje s osušenim ostatkom [g].

#### 3.1.6.10. Određivanje zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina GC-FID

Grupa zasićene masne kiseline, mononezasićene i polinezasićene masne kiseline određena je plinskom kromatografijom sa plamenim ionizacijskim detektorom (GC – FID), prema metodi ISO 12966. Korišten je instrument plinski kromatograf Agilent 7890A sa autosamplerom Agilent 7683B uz detektor FID (plameni ionizacijski detektor). Metilni esteri dobiveni transmetilacijom masne tvari odvajaju se plinskom kromatografijom na kampilarnoj koloni CP-Sil 88 (duljine 100 m, promjera 0,25 mm i debljine faze 0,2 µm).

Sastav se određuje korištenjem faktora odgovora dobivenih analizom referentne smjese metil estera poznatog sastava pod uvjetima identičnim onima korištenima za

uzorak. Zasićene, mononezasićene i polinezasićene masne kiseline izražavaju se u usporedbi sa sadržajem masne tvari uzorka.

#### 3.1.6.11. Određivanje sastava masnih kiselina GC-FID

Priprema metilnih estera masnih kiselina provedena je prema normi HRN EN ISO 12966:2015-4. 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  $\mu\text{l}$  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  $\mu\text{l}$  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 pri uvjetima metode prikazanim u **Tablici 13**.

**Tablica 13** GC/FID uvjeti za određivanje sastava masnih kiselina

<b>Kolona:</b>	Kapilarna kolona HP88 100 x 0,25 mm x 0,20 $\mu\text{m}$ (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD)
<b>Detektor:</b>	FID detektor
<b>Autoinjektor:</b>	Agilent 7683 A
<b>Temperatura injektora:</b>	250 °C
<b>Volumen injektiranja:</b>	1 $\mu\text{L}$
<b>Split / splitless mod:</b>	Split 1:50
<b>Plin nosač i protok:</b>	Helij 5.0; 2 mL/min
<b>Temperaturni program:</b>	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
<b>FID parametri:</b>	Helij 40 mL/min; Zrak 450 mL/min; Dušik 30 mL/min
<b>Vrijeme uravnoteženja kolone između analiza:</b>	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 uzorce 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.

### 3.1.6.12. Određivanje masti po Soxhletu

Masti u ulju sjemenki paprike određivane su metodom ISO 1444:2010. Uzima se alikvot uzorka (0,5 g) dehidrira se bezvodnim natrijevim sulfatom. Provodi se izravna ekstrakcija u Soxhletu benzinskim eterom. Ekstrakt, sakupljen u odmjernu tikvicu za isparavanje, daje masni ostatak koji se određuje gravimetrijski. Udio ulja izračunava se sukladno **formuli (10)**:

$$\text{udio ulja} = \frac{(a-b) \times 100}{c} [\%] \quad (10)$$

Gdje je:

- a – masa tikvice sa uljem [g],
- b – masa prazne tikvice [g],
- c – masa uzorka koji se ispituje [g].

### 3.1.6.13. Određivanje α, β, γ, δ tokoferola HPLC-FLD

Uzorak 5 g se ekstrahira i otopi izopropanolom u ultrazvučnoj kupelji kroz 30 minuta. Alikvotni dio dobivenog ekstrakta filtrira se preko PTFE filtera 0,45 µm. Konačno određivanje grupe tokoferola provedeno je HPLC tehnikom na tekućinskom kromatografu Agilent Serie 1290 Infinity uz fluorescentni detektor Agilent Serie 1200, uz korištenje kolone Kinetex 1,7 µm PFP 100A 150 x 2,10 mm. Određivanje grupe tokoferola provodi se prema metodi ISO 9936:2016. Faktori za preračinavanje udjela tokoferola dani su u **Tablici 14.**

### 3. Eksperimentalni dio

**Tablica 14** Faktori za preračunavanje udjela grupe tokoferola u vitamin E u mg/100 g i IU

Oblik vitamina (mg/100 g)	Faktor konverzije za preračunavanje u vitamin E (tokoferol ekvivalenti) (mg/100 g)
β-tokotrienol	0,05
α-tokotrienol	0,3
δ-tokoferol	0,03
β-tokoferol	0,5
γ-tokoferol	0,1
α-tokoferol	1
α-tokoferol-acetat	0,671
Vitamin E (IU) = Vitamin E (tokoferol ekvivalenti) (mg/100 g) x (1,49)	

#### 3.1.6.14. Određivanje ukupnih polifenola metodom po Folin-Ciocalteu/UV-VIS

Ispitivanje ukupnih polifenola provedeno je na tehničkoj skali Bel Engineering, MARK 500, analitičkoj skali ACJ 220-4M te spektrofotometru Thermo Electron, Nicolet Evolution 300. Smjesa fenolnih spojeva oksidira se Folin-Ciocalteu reagensom. Sastoji se od smjese fosfovolframove kiseline ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) i fosfomolibdenske kiseline ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) koja se reducira, oksidacijom fenola, u smjesu plavih oksida volframa ( $W_8O_{23}$ ) i molibdena ( $Mo_8O_{23}$ ). Primijenjena metoda temelji se na ekstrakciji fenola metanolom u kiseloj sredini i sukcesivnoj reakciji s reagensom Folin-Ciocalteu u prisutnosti otopine natrijeva bikarbonata. Proizvedeno plavo obojenje predstavlja maksimalnu apsorpciju do  $\lambda = 765$  i proporcionalno je tenoru u fenolnim spojevima. Polifenoli se doziraju spektrofotometrijski prema vanjskim pripravcima iz taninske kiseline ili galne kiseline ili katehina (Singleton i sur., 1965).

#### 3.1.6.15. Određivanje katehina LC-DAD-MS / MS

Određivanje katehina kao dijela flavonoida provedeno je na tekućinskom kromatografu Aglient 1290 sa detektorom s nizom fotodioda i dvostrukom

### **3. Eksperimentalni dio**

---

spektrometrijom masa. Kromatografska kolona korištena na HPLC instrumentu je Acquity C18 HSS T3 od 1,8 µm; 2,1 x 150 mm dok je za konačno određivanje LC – MS korišten kromatograf Waters Acquity, sa spektrometrom Sciex API 4000 LC/MS/MS uz kolonu Acquity UPLC BEH C18 od 1,7 µm; 2,1 x 150 mm.

Uzorak od 20 g se otapa u heksanu i ekstrahira smjesom acetonitrila s 0,2 % trifluorooctene kiseline i 0,5 % askorbinske kiseline u ultrazvučnoj kupelji. Konačno određivanje provodi se HPLC-om s UV/FL detektorom uz potvrdu tekućinskom kromatografijom s dvostrukom masenom spektrometrijom (LC-MS/MS) (Qingli i sur., 2005).

#### **3.1.6.16. Određivanje rutina i kvercetina HPLC-DAD**

Određivanje rutina i kvercetina kao dijela flavonoida provedeno je na tekućinskom kromatografu Agilent 1290 sa detektorom s nizom fotodioda i dvostrukom spektrometrijom masa. Kromatografska kolona Ascentis Express C18 od 2,7 µm; 3 x 100 mm. Za svaki parametar koristi se 20 g uzorka. Uzorak se otopi u heksanu i ekstrahira sa mješavinom etanola i vode. Konačan rezultat dobiva se propuštanjem uzorka i utvrđivanje vrijednosti u HPLC sa DAD detektorom.

#### **3.1.6.17. Određivanje vitamina C-HPLC-DAD**

Određivanje vitamina C provodi se visoko učinkovitom tekućinskom kromatografijom sa detektorom sa nizom fotodioda (Novakova i sur., 2008). Analiza je provedena sa tekućinskim kromatografom proizvođača Varian 9012Q uz detektor Varian Prostar 330 i kromatografskom kolonom SunFire C18 od 5 µm; 3 x 250 mm. Uzorak se ekstrahira vodom u prisutnosti DTT u ultrazvučnoj kupelji. Količina uzorka uzeta za analizu treba sadržavati vitamin C u koncentraciji unutar kalibracijske krivulje. Mobilna faza sastojala se od 0,3 % anhidrida natrijevog acetata, 0,3 % tetrabutilamonijevog hidrogensulfata i 0,07 % kalijevog klorida u vodi. Podešen je pH = 5 sa ledenom octenom kiselinom i provedena je izokratna eluacija vitamina C.

#### **3.1.6.18. Određivanje sterola-GC-FID**

Određivanje sterola plinskom kromatografijom sa plameno ionizacijskim detektorom. Za određivanje grupe sterola koristi se metoda ISO 12228:1999. Za određivanje sterola korišten je plinski kromatograf Agilent 7890A, uz detektor FID Agilent i autosampler PAL Combi-xt sa kromatografskom kolonom HP5 30 m, promjera 0,32

mm, debljine faze 0,25 µm. Uzorak od 20 g se saponificira kalijevim hidroksidom u metanolnoj otopini; tako se neosapunjivo ekstrahira etil eterom. Neosapunjiva tvar se odvaja kromatografijom na bazi ploče od silika gela i izolira se vrpca frakcije sterola. Steroli dobiveni iz silika gela pretvaraju se u trimetilsililetere i analiziraju plinskom kromatografijom na kapilarnoj koloni. Analiza se provodi u prisutnosti internog standarda α-kolestanola.

### 3.1.6.19. Određivanje antioksidativne snage DPPH s ESR

Antioksidativna snaga (AP) je metoda koja omogućuje određivanje sveukupne antioksidativne snage aktivnih komponenata u različitim uzorcima kao što su biljni ekstrakti, vitamini, kozmetički i prehrambeni proizvodi itd. Metoda se temelji na praćenju redukcije stabilnog slobodnog radikala 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) pomoću elektronske spinske rezonancije (ESR). Posebnost AP metode u odnosu na druge metode, koje također koriste DPPH, je u tome što se AP bazira na mjerenu antioksidativnog kapaciteta i antioksidativne aktivnosti aktivnih komponenata. U tu je svrhu potrebno pripremiti različite koncentracije ispitivanih uzoraka i ESR spektroskopijom pratiti pad signala DPPH u određenom vremenskom intervalu. Ovakav način praćenja antioksidativnog djelovanja omogućuje dobivanje informacija o kinetičkim parametrima koji se ne mogu pratiti drugim metodama. Računanje AP vrijednosti uključuje antioksidativnu aktivnost i antioksidativni kapacitet aktivnih tvari.

Antioksidativna snaga (AP) je određena prema protokolu opisanom u literaturi te izražena u antioksidativnim jedinicama (AU), pri čemu 1 AU odgovara antioksidativnoj snazi otopine vitamina C koncentracije 1,0 ppm, a računa se uporabom **formule (11)** i izražava se u mg/min:

$$\text{antioksidativna snaga} = \frac{\text{RA} \times N_{\text{spinova}}}{w_c - t_r} [\text{AU}] \quad (11)$$

Gdje je:

RA - konstanta amplitude redukcije ( $1/e^2$ ),

$N_{\text{spinova}}$  - broj reduciranih radikala DPPH,

$w_c$  - karakteristična masa antioksidansa [mg]

$t_r$  - je vrijeme redukcije [min].

Mjerna jedinica je određena brojem spinova, karakterističnom masom antioksidanta (mg) potrebnom za redukciju DPPH i vremenom redukcije (min).

Vrijeme redukcije izraženo u minutama se računa prema **formuli (12)**:

$$vrijeme\ reakcije = \frac{-\ln(1 - \frac{1}{e})}{k_{wn}} \text{ [min]} \quad (12)$$

Gdje je:

$k_{wn}$  - reakcijska konstanta za pretpostavljenu monoeksponecnijalnu redukciju DPPH.

Karakteristična masa antioksidansa, izražena u mg/mL računa pomoću **formuli (13)**:

$$\text{karakteristična masa} = \frac{-\ln(1 - \frac{1}{e})}{k_{tr}} \text{ [mg/mL]} \quad (13)$$

Gdje je:

$k_{tr}$  – konstanta brzine pretpostavljene monoeksponecnijalne redukcije DPPH.

AP metoda omogućuje mjerjenje antioksidativne snage i međusobnu usporedbu po aktivnosti i kapacitetu vrlo različitih tvari. Eksperimentalna mjerena provedena su na spektrometru za elektronsku spinsku rezonanciju (ESR) Bruker Elexsys 580. Snimanja spektara provedena su pri sobnoj temperaturi, pri frekvenciji od 9,6 GHz i snazi mikrovalnog polja od 20 mW te amplitudi modulacije od 1,0 G, uz magnetski posmak od 100 G tijekom 20 s i centralno polje od 3430 G. ESR signali su detektirani kao prve derivacije apsorpcijskih linija. Praćen je intenzitet centralne linije u ovisnosti o vremenu reakcije. Za prikupljanje i analizu podataka korištene su programske podrške spektrometara, a analizirani podaci su zatim obrađivani na osobnom računalu. U svim mjerenjima korišten je DPPH radikal otopljen u 96 % etanolu. Koncentracija DPPH u otopini bila je konstantna i iznosila je 0,20 mmol/L Za mjerjenje AP uzorka pripremljeni su ekstrakti uzorka u etanolu koncentracije 100 mg/mL. Uzorci s etanolom su miješani na Vortex miješalici tijekom 3 min, a zatim je otopina centrifugirana, pri čemu su se uzorci istaložili, a alkoholni ekstrakt je odvojen. Razrjeđivanjem ekstrakta s etanolom dobivene su različite koncentracije koje su korištene za ESR mjerjenja.

Sva ESR mjerena provedena su koristeći isti postupak. Na početku svake analize izmjerena je prvo kontrolni signal, tj. signal DPPH u otopini koncentracije 0,10 mmol/L pripremljene razrjeđivanjem ishodne otopine DPPH s etanolom u omjeru 1:1. Nakon

toga je otopini DPPH dodan ekstrakt uzorka željene koncentracije također u omjeru 1:1, da se dobije koncentracija DPPH od 0,10 mmol/L. Vrijeme reakcije započinje dodatkom uzorka otopini DPPH ( $t = 0$ ). Otopina je zatim homogenizirana miješanjem na Vortex miješalici u trajanju od 3 s. Nakon toga je pokrenuto prvo mjerjenje 1 min po stupanju uzorka u kontakt s otopinom DPPH te je praćen pad ESR signala nakon 2, 3, 5, 8, 12, 18, 24 i 30 min. Iz ESR signala očitani su intenziteti centralne linije koji su proporcionalni broju spinova tj. koncentraciji DPPH radikala u otopini. Tako dobivene vrijednosti normirane su na intenzitet centralne linije kontrolnog uzorka DPPH.

Srednje vrijednosti za  $t_r$ ,  $w_c$  i AP izračunane su uzimajući u obzir statističku težinu svake pojedine serije mjerjenja.

#### 3.1.6.20. Određivanje karotenoida ( $\beta$ -karoten, lutein, zeaksantin) HPLC-DAD

Grupa karotenoida određena je internom metodom na tekućinskom kromatografu Agilent 1290 Infinity, detektorom Agilent 1200 DAD te kolonom Waters Acquity UPLC BEH C18 od 1,7  $\mu\text{m}$  i 2,1 x 100 mm.

Kod određivanja  $\beta$ -karotena uzorak od 100 g se hidrolizira u lužnatom mediju i ekstrahira s petroleterom. Konačno određivanje provodi se u HPLC s DAD detektorom.

Kod određivanja luteina i zeaksantina uzorak od 100 g se ekstrahira smjesom heksan:aceton u ultrazvučnoj kupelji. Konačno određivanje provodi se u HPLC s DAD detektorom.

#### 3.1.6.21. Određivanje točke dimljenja ulja vizualno

Točka dimljenja važna je za mogućnost i način primjene neke vrste ulja ili masti u kulinarstvu. Točka dimljenja pokazuje koliko je ulje stabilno i otporno prema neželjenim promjenama kod zagrijavanja i kuhanja. Metoda AOCS CC 9A-48 za točku dimljenja utvrđuje da točka dimljenja masne tvari označava najnižu temperaturu do koje se uzorak mora zagrijati da bi kontinuirano emitirao dim. Uzorak se zagrijava tako da mu temperatura raste propisanom brzinom (približno 5-6 °C u minuti). Temperatura se mjeri termometrom i uzima se kao točka dimljenja u trenutku u kojem se površina ulja počinje kontinuirano dimiti.

### 3.1.6.22. Određivanje UV faktora spektrofotometrijski

Provelo se utvrđivanje zaštitnog faktora (SPF) korištenjem literaturno opisane metode mjerjenja apsorbancije uzoraka korištenjem UV-VIS spektrofotometru u rasponu valnih dužina od 290-320 nm. Literaturno se metoda opisuje kao pogodna za određivanje SPF-a kako i kod prirodnih baznih i eteričnih ulja tako i kod gotovih kozmetičkih proizvoda (krema, losiona, ulja) koji sadrže kemijske i/ili fizičke (mineralne) UV filtere. Princip metode je u svim objavljenim radovima isti, ali postoje razlike u opisanim načinima pripreme uzoraka kao i u korištenim otapalima. Tako većina radova kaže da se za mjerjenja koristi radna otopina od 0,1 % uzorka u 40 % etanolu. Nekoliko metoda opisuje da se koristi radna otopina od 1 % u 40 % etanolu tako da je i moguće korištenje drugih pogodnih otapala ukoliko otapanje uzorka u etanolu nije moguće. U tim slučajevima kao alternativna otapala koristi se heksan ili cikloheksan. U slučajevima kada nema potpunog otapanja uzorka, preporuča se filtracija. Sve provedene analize rađene su sa 1 % otopinom u 40 % etanolom koji se koristio i kao slijepa proba pri mjerjenju apsorbancije u zadatom spektru.

Stock otopina = radna otopina 1 %: 0,5 mL uzorka + 50 mL 40 % etanol

Izračun SPF je prema Mansurovoj **formuli (14)**:

$$SPF = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda) \quad (14)$$

Gdje je:

CF – korekcijski faktor [10],

EE ( $\lambda$ ) – eritemski efekt zračenja pri valnoj duljini  $\lambda$ ,

Abs ( $\lambda$ ) – spektrofotometrijske vrijednosti apsorbancije pri valnoj duljini  $\lambda$ .

Vrijednosti EE  $\times$  I su konstante.

### 3.1.6.23. Određivanje bjelančevina po Kjeldahlu

Za određivanje bjelančevina u gastronomskim laboratorijskim prototipovima korištena je metoda po Kjeldahlu. Uzima se alikvot uzorka i podvrgava se mineralizaciji kataliziranoj kiselinom, potrebnoj za pretvaranje organskog dušika u amonijačni dušik i za destilaciju amonijskog dušika u alkalnom okruženju. Nastali amonijak, sakupljen u otopini borne kiseline, određuje se titrimetrijskim doziranjem. Vrijednost bjelančevina izražena je postotkom, a dobiva se umnoškom dobivene vrijednosti

amonijačnog dušika s faktorom 6,25. Udio bjelančevina izračunava se prema **formuli (15)**:

$$\text{udio bjelančevina} = \frac{\text{udio ukupnog N}}{N} \times 6,25 [\%] \quad (15)$$

### 3.1.6.24. Određivanje masti gravimetrijski

Masti u umacima na bazi povrća određivane su gravimetrijom. Provodi se kisela hidroliza s vrućom otopinom 1:4 HCl alikvota uzorka. Filtriranje i sušenje filtra u pećnici na 70 °C. Vruća ekstrakcija s petroleterom i nakon isparavanja otapala, gravimetrijsko određivanje zaostale masti, a mast se izražava prema **formuli (16)**:

$$\text{udio ulja} = \frac{(a-b) \times 100}{c} [\%] \quad (16)$$

Gdje je:

- a - masa tikvice sa uljem [g],
- b - masa prazne tikvice [g],
- c - masa uzorka koji se ispituje [g].

### 3.1.6.25. Određivanje ugljikohidrata računski

Vrijednost dobivena izračunom, razlikom do 100, poznatih vrijednosti vode, pepela, masti, bjelančevina i dijetalnih vlakana (ako ih ima) sadržanih u hrani. Ovom **formulom (17)** definiraju se i izračunavaju ukupni ugljikohidrati u hrani.

$$\begin{aligned} \text{udio ugljikohidrata} = & 100\% - [\text{udio vode (\%)} + \text{udio mineralnih tvari (\%)} + \text{udio masti (\%)} \\ & + \text{udio proteina (\%)}] (\%) \end{aligned} \quad (17)$$

### 3.1.6.26. Određivanje šećera GC-FID

Metoda za određivanje šećera je plinska kromatografija sa plameno-ionizacijskim detektorom (Interna metoda Podravka d.d.).

Šećeri koji su određivani u umacima na bazi povrća su fruktoza, glukoza, galaktoza, maltoza, saharoza i laktoza. Izražavaju se kao suma šećera. Uzorak 30 g se ekstrahira u vodi uz miješanje 30 minuta. Vodenom ekstraktu se doda određena količina internog standarda (inozitol za monosaharide: fruktozu, glukozu i trehaloza za disaharide: saharuzu, laktozu, maltozu), suši i otapa u piridinu, te derivatizira s trimetilsililimidazolom. Nakon zagrijavanja na 80 °C/30 minuta, ekstrakt se analizira na plinskom kromatografu Agilent 7890B sa plameno-ionizacijskim detektorom;

kromatografska kolona DB1 duljine 20 m; promjera 0,18 mm i debljine faze 0,18 µm prema kalibracijskoj krivulji šećera od 25 do 1000 mg/L.

#### 3.1.6.27. Određivanje dijetalnih vlakna (topljiva, netopljiva, ukupna) gravimetrijski

Za određivanje grupe vlakana korištena je metoda AOAC 985.29:2003. Radi se o enzimsko – gravimetrijskom određivanju frakcija dijetalnih vlakana. Ukupna dijetalna vlakna određuju se gravimetrijski nakon enzimske digestije s  $\alpha$ -amilazom (vodena kupelj 100 °C), proteazom i amiloglukozidazom (vodena kupelj 60 °C) i uzastopnog taloženja vrućih topivih vlakana etilnim alkoholom. Ukupni ostatak je ispran etilnim alkoholom i acetonom, osušen i tako izvagan. Na dobivenom ostatku određuju se zaostali proteini i pepeo. Ukupni sadržaj vlakana dan je težinom ostatka prije oduzimanja sadržaja pepela i zaostalih proteina, a sve je navedeno na 100 g uzorka. Uzorci koji sadrže količinu masti > 10 % podvrgavaju se prethodnoj obradi mješavinom etanol-eterbenzina.

Kod određivanja topivih dijetalnih vlakana uzorak se filtrira i na dobivenoj vodi filtriranjem se određuje topljivo vlakno prije njegovog taloženja etilnim alkoholom do 60 °C. Dobiveni ostatak prije filtracije ispere se etilnim alkoholom i acetonom, osuši i zatim izvaže. Na dobivenom ostatku određuju se zaostali proteini i pepeo. Sadržaj topivih vlakana dan je težinom ostatka prije oduzimanja sadržaja u pepelu i zaostalih proteina, a sve je navedeno na 100 g uzorka.

Kod određivanja netopivih dijetalnih vlakana uzorak se ispere sa dvostrukom (bi) destiliranom vodom, a dobiveni ostatak prije filtracije ispere etilnim alkoholom i acetonom, osuši i zatim izvaže. Na ostatku se određuju zaostali proteini i pepeo. Sadržaj netopivih dijetalnih vlakana izražava se težinom ostatka prije oduzimanja pepela i zaostalih proteina, a sve je navedeno na 100 g uzorka.

#### 3.1.6.28. Određivanje natrija spektroskopijom

Radi se o metodi EPA 6010D ICP-OES, a metoda je validirana i akreditirana u skladu sa EN ISO/IEC 17025 standardom. Određivanje natrija provodi se metodom spektroskopija optičke emisije induktivno spregnute plazme, koristeći Agilent 5100 RV ICP OES ili Agilent 5800 RV ICP-OES.

Uzorak je potrebno homogenizirati, a zatim mineralizirati. Homogenizirani alikvit uzorka se mineralizira s  $HNO_3$  70 % na 120 °C u bloku za grijanje. Dobivena otopina

se potom kvantitativno dovede do volumena, filtrira u kalibriranoj epruveti i pravilno razrijedi.

#### 3.1.6.29. Određivanje pepela gravimetrijski

Pepeo se određuje prema ISO 1442:1997. Metoda za određivanje pepela je gravimetrija na tehničkoj skali Kern & Sohn, KERN EW420-3NM, analitičkoj skali ACJ 220-4M i mufolnoj peći Gefran 1001.

Alikvot uzorka (oko 2-3 g) odvaže se u kalibriranu posudu (kapsulu ili lončić) od porculana ili platine i spali na 550 °C do potpunog izgaranja organske tvari i postizanja konstantne mase. Određivanjem težine prije i poslije spaljivanja, utvrđuje se sadržaj pepela.

### 3.1.7. Reološke metode

Provedena su ispitivanja viskoelastičnih svojstava u svrhu karakterizacije novih proizvoda, određivanja viskoznosti, krivulja tečenja, čvrstoće, točke mekšanja, točke tečenja, relativnog faktora elastičnosti, utvrđivanja stabilnosti, konzistencije i samoobnovljivosti proizvoda. Određena je viskoznost suncokretovog ulja kao i ulja sjemenki paprike s kojima su pripremljeni novi proizvodi. Reološka svojstva novih proizvoda su određena rotacijskom i oscilacijskom reologijom na reometru Anton Paar MCR 302. Mjerenja su provedena korištenjem mjernih tijela PP50 ploha-ploha geometrije za oscilacijska mjerenja (uzorak debljine 1 mm u komori određene temperature) i cilindra CC27 za rotacijska mjerenja. Temperatura je kontrolirana Peltier sistemom. Podaci su prikupljeni RheoCompass programom.

U nastavku su navedene i opisane odrađene metode utvrđivanja reoloških svojstava ovisno o principu rada reometra (rotacijski ili oscilacijski).

#### 3.1.7.1. Viskoznost ulja rotacijskom metodom

Određena je viskoznost rafiniranog suncokretovog ulja i hladno prešanog ulja sjemenki paprike u ovisnosti o brzini smicanja od 1 do 800 1/s pri temperaturi od 25 °C. Analizom viskoznosti ulja utvrđuje se razlika u viskoznosti različitih uzoraka ulja te procjenjuje pokazuju li rezultati linearnu ili nelinearnu ovisnost promjene smičnog naprezanja o brzini smicanja na temelju čega se procjenjuje je li tekućina Newtonova ili nenewtonova (Mezger, 2015).

#### 3.1.7.2. Viskoznost proizvoda rotacijskom metodom

Viskoznost novih proizvoda UP1 i UP2 određena je pri konstantnoj brzini smicanja od 10 1/s kroz 5 minuta pri temperaturi od 25 °C. Ovom analizom utvrđuje se postoji li razlika u viskoznosti uzoraka pri zadanim uvjetima (Mezger, 2015).

#### 3.1.7.3. Krivulja tečenja rotacijskom metodom

Krivulje tečenja proizvoda određene su u ovisnosti o brzini smicanja od 0,01-1000 1/s pri temperaturi od 25 °C. Iz krivulje tečenja Herschel-Bulkley regresijskom analizom određena je nulta točka smičnog naprezanja,  $p$  parametar te je definirana klasifikacija ponašanja uzorka u ovisnosti o smičnom naprezanju (Mezger, 2015).

#### 3.1.7.4. Analize reoloških parametara promjenom amplitude oscilacijskom metodom

Provedbom testa promjene amplitude smičnom deformacijom od 0,01 do 100 % te uz održavanje konstantne kutne frekvencije od 5 rad/s utvrđena je ovisnost modula pohrane (elastičnosti,  $G'$ ) i modula gubitka (viskoznosti,  $G''$ ) proizvoda o primijenjenom smičnom naprezanju. Utvrđeno je linearno područje viskoelastičnih parametara (LVR) za svaki uzorak pri čemu je određeno smično naprezanje koje će se koristiti kao konstantna vrijednost u dalnjim testovima. Elastična svojstva uzorka su neovisna o primijenjenoj deformaciji sve do točke mekšanja određenoj kao točka na krivulji ovisnosti naprezanje-deformacija, nakon koje prestaje elastično ponašanje i započinje nelinearna ovisnost navedenih varijabli. Za sve vrijednosti naprezanja prije točke mekšanja uzorak se vraća u prvotno stanje prilikom uklanjanja deformacije. Primjenom sve većeg smičnog naprezanja dolazi do izjednačavanja vrijednosti  $G'$  i  $G''$  ( $G' = G''$ ) što predstavlja točku tečenja. U točki tečenja zbog primijenjene deformacije uzorci više ne posjeduju prvotnu strukturu te više nisu u čvrstom stanju. Mjerena promjenom amplitude održena su pri temperaturama od 5 °C i 25 °C (Mezger, 2014).

#### 3.1.7.5. Frekvencijski ovisni dijagrami oscilacijskom metodom

Mjerena reoloških parametara promjenom frekvencije održena su od 0,01 do 100 rad/s uz konstantno smično naprezanje od 0,05 % (unutar LVR raspona). Ovim mjeranjem utvrđuje se stabilnost uzorka u dužem vremenskom intervalu. Mjerena promjenom frekvencije održena su pri temperaturi od 25 °C (Mezger, 2014).

#### 3.1.7.6. Tiksotropna svojstva određena 3ITT testom oscilacijskom metodom

Test provjere samoobnovljivosti uzoraka (eng. Three interval thixotropy test, 3ITT) primjenjuje se radi utvrđivanja postotka oporavka strukture nakon što je na uzorak primijenjena znatno veća deformacija od vrijednosti naprezanja unutar linearog viskoelastičnog područja. Test tiksotropije provodi se pri temperaturi od 25 °C i početnim uvjetima u kojima se uzorci nalaze unutar linearog viskoelastičnog područja (pri smičnoj deformaciji od 0,06 % i kutnoj frekvenciji od 5 rad/s) kako bi se odredila konstantna vrijednost modula pohrane ( $G'$ ) i modula gubitka ( $G''$ ). Nakon toga primjenjuje se ciklus deformacije uzorka (smična deformacija 100 % i kutna frekvencija 5 rad/s) a potom se ponovno omogućuje promatranje uzorka pri parametrima primijenjenim u prvom ciklusu 3ITT testa (Mezger, 2014).

#### 3.1.8. Senzorske analize

Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za senzoriku i nutricionizam, pod nadzorom nutricioniste senzoričara Podravka d.d.

##### 3.1.8.1. Kvantitativna deskriptivna analiza

U svrhu opisa senzorskog profila ulja U1 i U2 koristila se Kvantitativna deskriptivna analiza® (QDA®). Trenirani deskriptivni panel sastojao se od pet senzorskih ocjenjivača, zaposlenica Podravke, ženskog spola, prosječne dobi od 45 godina. Panel je treniran na proizvod u razdoblju od dvije godine. Prethodno ocjenjivanju proveden je trening i grupna diskusija u dva zasjedanja po 30 minuta s referentnim proizvodom tijekom kojeg je usuglašen popis svojstava i definirani intenziteti pojedinih svojstava. Ocjenjivanje je provedeno na unipolarnoj, strukturiranoj skali od 150 mm sa krajnjim opisnim riječima. Upitnik za metodu kreiran je u softwareu za senzorsku analizu EyeQuestion® v 4.11.40 (EyeQuestion Software, the Netherlands) (**Prilog 6**). Ispitivanje je provođeno u periodu od studeni 2020. do siječanj 2021 (uzorak U1) i od listopada 2021. do prosinca 2021. (uzorak U2).

U svrhu opisa senzorskog profila umaka UP1 i UP2 (sa uljem U2) kvantitativnom deskriptivnom analizom® (QDA®) trenirani deskriptivni panel sastojao se od pet senzorskih ocjenjivača, zaposlenica Podravke, ženskog spola, prosječne dobi od 45 godina. Panel je treniran na proizvod u razdoblju od ožujka do svibnja 2022.

Prethodno ocjenjivanju proveden je trening i grupna diskusija u dva zasjedanja po 30 minuta s referentnim proizvodom tijekom kojeg je usuglašen popis svojstava i definirani intenziteti pojedinih svojstava. Ocjenjivanje je provedena na unipolarnoj, strukturiranoj skali od 150 mm sa krajnjim opisnim riječima. Metoda uzima u obzir ukupan opis proizvoda uključujući izgled, miris, okus i teksturu. Upitnik za metodu kreiran je u softwareu za senzorsku analizu EyeQuestion® v 4.11.40 (EyeQuestion Software, the Netherlands) (**Prilog 7**). Ocjenjivanje je provedeno u dva ponavljanja tijekom dva uzastopna dana u istom vremenskom periodu. Uzorci su servirani na sobnoj temperaturi u plastičnim, bijelim neprozirnim čašicama kodiranim s troznamenkastim brojevima. Uzorci su ocjenjivani monadno odnosno jedan po jedan u nasumičnom redoslijedu. Za neutralizaciju uzorka korišteni su kruh i vodovodna voda.

Kako bi se potvrdilo da se ulje sjemenki paprike može koristiti i kod prženja provedeno je senzorsko ispitivanje krumpirića prženih na ulju. Ispitivanje je rađeno na krumpirićima prženim na ulju sjemenki paprike (U2) i krumpirićima prženim na palminom ulju (proizvodnja Podravka-Kokteli). U ispitivanju je sudjelovao trenirani panel senzorskih ocjenjivačica Podравke (5), prosječne dobi od 45 godina. 50 g toplog uzorka je posluženo na kodirani tanjurić i servirano ispitnicama. Ocjenjivanje je provedeno u tri ponavljanja u istom ulju za prženje uzorka kako bi se ispitale promjene koje se događaju u ulju tijekom višestrukog korištenja. U ispitivanju je korištena QDA metoda kako bi se odredio senzorski profil uzorka i intenzitet razlike u pojedinim parametrima između uzorka. Skala ocjenjivanja je bila 150 mm, upitnik je izrađen u EyeQuestion v 4.11 (**Prilog 8**). Ispitivanje je provedeno u periodu od 3.2.2022. do 10.02.2022. Cilj ispitivanja je bio usporediti dojam koji prženje ostavlja na ulju i krumpirićima unutar iste vrste ulja kod opetovanog prženja, te između jedne i druge vrste ulja međusobno.

#### 3.1.8.2. Hedonistička skala

Odabrana metoda za testiranje potrošača bile je kategorijска hedonistička skala od devet stupnjeva (1-izrazito mi se ne sviđa do 9-izrazito mi se sviđa) korištena za utvrđivanje ukupne prihvatljivosti uzorka. Prilagođena hedonistička skala od pet stupnjeva (1-izrazito mi se ne sviđa do 5-izrazito mi se sviđa) za ocjenu prihvatljivosti svojstava boja, miris, okus, konzistencija i naknadni okus (Lawless i Heymann,

2010). Za utvrđivanje preferencije koristila se metoda nizanja po preferenciji (HR ISO 8587:2006) kojom su ispitanici poredali uzorke od najboljeg do najlošijeg. Upitnik (10 pitanja) za metodu kreiran je u softwareu za senzorsku analizu EyeQuestion® v 4. 11.40 (EyeQuestion Software, the Netherlands) (**Prilog 9**).

Za testiranje prihvatljivosti ulja sjemenki paprike od strane potrošača uzorak za testiranje bilo je ulje sjemenki paprike sezone 2020. (U1). U testiranju je sudjelovao 61 potrošač, regrutiran slučajnim odabirom zaposlenika Podravke, a ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za senzoriku i nutricionizam Podravke d.d., u periodu od veljače do ožujka 2021. Ispitivanje je nadzirao nutricionist Podravke. Od ukupnog broja ispitanika udio žena je bio 85 %, a udio muškaraca 15 %. U testiranju su obuhvaćeni ispitanici dobi od 25 do iznad 50 godina, s time da je više od 50 % ispitanika bilo dobi iznad 50 godina.

Uzorak je pripremljen na način da je sa sobne temperature serviran u staklenu čašicu u količini od 10 mL i pokriven aluminijskom folijom. Uz uzorak je ispitanicima serviran kruh i voda.

Testiranje UP1 i UP2 od strane potrošača provedeno je s grupom šezdeset (60) potrošača, zaposlenika Podravke. U ispitivanju je sudjelovalo 83,3 % ženskih ispitanika i 16,7 % muških ispitanika, od kojih je 3,3 % (25 do 29 godina), 8,3 % (30 do 39 godina), 30 % od 40 do 49 godina, 50 % od 50 do 59 godina i 8,4 % 60 i više godina. Upitnik (6 pitanja) za metodu kreiran je u softwareu za senzorsku analizu EyeQuestion® v 4. 11.40 (EyeQuestion Software, the Netherlands). Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za senzoriku i nutricionizam Podravke, tijekom lipnja 2022.

Uzorci su servirani na sobnoj temperaturi u plastičnim, bijelim neprozirnim čašicama kodiranim s troznamenkastim brojevima. Uzorci su ocjenjivani jedan po jedan u nasumičnom redoslijedu. Za neutralizaciju uzorka korišteni su kruh i vodovodna voda (**Prilog 10**).

#### 3.1.8.3. JAR metoda

Ova metoda korištена je kod testiranja prihvatljivosti kulinarskih prototipova proizvoda sa uljem sjemenki paprike kako bi se ispitala njegova primjena u visokoj gastronomiji. Metoda ili skala (JAR) ili Baš kako treba skala (engl. Just about right), mjeri razinu odgovarajućeg svojstva i koristi se za utvrđivanje optimalne razine svojstva u proizvodu. Koristi se u testiranju potrošača za utvrđivanje je li određeno

svojstvo (npr. slanost) previsoka, preniska ili baš kako treba. Ova skala služi za razumijevanje razloga prihvatljivosti proizvoda ispitanicima tako da se razvoj usmjerava s tim u skladu. Skala se tipično sastoji od pet stupnjeva, npr. za slanost, neslano, pomalo neslano, baš kako treba, slanije, preslano. Ova skala se koristi u senzorskoj analizi i marketinškim istraživanjima. Analiza podataka se provodi putem distribucije odgovora, gdje je središnja vrijednost optimum, zatim parametrijska statistika poput t-testa i analiza varijance, a u slučaju jednog uzorka skala se tretira kao kategorijska i krajnje vrijednosti se uspoređuju sa središnjom vrijednosti (Lawless i Heyman, 2010).

U testiranju kulinarskih prototipova jela sudjelovao je panel od 20 potrošača, od čega je bilo 90 % žena i 10 % muškaraca. Prema strukturi ispitanika 56 % je bilo starijih od 50 godina, 12 % ispitanika je bilo od 46 do 50 godina, 16 % ispitanika 41-45 godina i 16 % ispitanika 30 do 35 godina. Ispitivanja su provedena na 5 razvijenih kulinarskih prototipova jela (focaccio, rižoto od kukuruza, hummus, salata od 3 mahunarke i pohani kruh). Uzorci u količini do 20 g servirani su na porculanske tanjuriće uz kruh i vodu. Uzorci su ocjenjivani svježe pripremljeni. Svrha ispitivanja bila je ispitati prihvatljivost jela pripremljenih sa uljem sjemenki paprike primjenom različitih kulinarskih tehnika pripreme i potvrditi hipotezu da je ulje prihvatljivo u gastronomiji ne samo kao salatno ulje već i kao začinsko, pa i bazno ulje. Ispitivanje je provedeno na hedonističkoj skali od 1 do 9. Svaki degustator kušao je 5 uzoraka jela. Tijekom ispitivanja ispitanici su ocjenjivali pojedina jela začinjena uljem od sjemenki paprike na prilagođenoj JAR skali na način da su izrazili pretpostavku o tome je li jelo koje ocjenjuju bolje/lošije ili podjednako u odnosu na pretpostavljeno jelo pripremljeno s uobičajenim uljem. Podaci su analizirani kao kategorijska skala i izraženi putem distribucije ocjena. Istraživanje je provedeno od 31.8.2022. do 23.9.2022., a upitnik se sastojao od 4 pitanja u elektronskom obliku (**Prilog 11**).

#### 3.1.9. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka rađena je za rezultate senzorskih analiza ulja (U1 i U2) i umaka na bazi povrća (UP1 i UP2).

Statistička analiza senzorskih podataka dobivenih senzorskim analizama i metodama, provedena je u programu EyeOpenR® v 4. 11.40 (EyeQuestion Software, the Netherlands and Qi Statistics Ltd., United Kingdom), a za grafički

### **3. Eksperimentalni dio**

---

prikaz rezultata korišten je Microsoft® Excel® for Microsoft 365 (Microsoft, Redmond, WA, USA). Normalnost distribucije podataka utvrđena je pomoću Shapiro-Wilk testa. Za opis uzoraka i ispitanika korištene su standardne metode deskriptivne statistike, aritmetička sredina i standardna devijacija. Za utvrđivanje značajnosti razlika između uzoraka za normalno distribuirane podatke (QDA®, hedonistička skala) korištena je metoda Studentov t-test. Statistička značajnost postavljenja je na  $p < 0,05$ .

Statistička obrada podataka rađena je za rezultate analitičkih parametara ulja (U1 i U2) i umaka na bazi povrća (UP1 i UP2).

Statistička analiza podataka analitičkih parametara dobivenih analitičkim metodama, provedena je u programu IBM SPSS Statistics 25 (IBM Corp., New York, USA). Za usporedbu podataka Ulje sezona 2020. (U1) i Ulje sezona 2021. (U2), i uzorka Umak na bazi povrća standard (UP1) i Umak na bazi povrća (UP2) s uljem sjemenki paprike (U2) analizirana je normalnost distribucije podataka i značajnost razlike u analitičkim parametrima. Normalnost distribucije utvrđena je pomoću Shapiro-Wilk testa, normalno distribuirani podaci analizirani su pomoću Studentovog t-testa, a nenormalno distribuirani podaci su analizirani Mann-Whitney U testa. Razina statističke značajnosti postavljena je na  $p < 0,05$  za sve provedene statističke testove.

## **4. REZULTATI**

## 4.1. Fizikalno-kemijske analize i sastav masnih kiselina ulja

**Tablica 15** Iskorištenje prešanja u sezonama 2020. i 2021.

Sezona berbe	Masa suhih sjemenki (g)	Volumen hladno prešanog ulja (mL)	Udio ulja u suhim sjemenkama (%)	Iskorištenje (%)
2021.	22,03	4,49	25,56	80
2021.	40,384	9,07	27,00	83
2021.	51,027	13,148	26,47	97
2020.	48,672	8,516	24,22	72
Prosječno iskorištenje (srednja vrijednost 4 rezultata iskorištenja):				83

**Tablica 16** Fizikalno kemijske analize i sastav masnih kiselina ulja sjemenki paprike sezone 2020. (U1) i sezone 2021. (U2)

Analize	Parametar	Jedinica	Metoda	U1	U2
Fizikalno kemijske analize	Voda u ulju	g/100 g	gravimetrija	0,10a	0,10a
	Gustoća ulja	g/mL	gravimetrija	0,92a	0,92a
	Indeks refrakcije	na 20 °C	refraktometrija	1,48a	1,48a
	Nesaponificirajuće tvari	g/100 g	ekstrakcija heksanom	<b>1,02±0,03b</b>	<b>1,12±0,04a</b>
	Saponifikacijski broj	mg KOH/g	titracija	<b>199,70±0,90a</b>	<b>188,83±0,94b</b>
	Slobodne masne kiseline	%	titracija	0,22±0,06a	0,24±0,01a
	Peroksidni broj	mmol O <sub>2</sub> /kg	titracija	2,20±0,08a	2,24±0,06a
	Jodni broj	g I <sub>2</sub> /100 g	titracija	133,06±4,53a	137,87±1,93a
	Netopljive nečistoće	%	gravimetrija	0,01a	0,01a
Grupa masne kiseline	Mononezasičene	g/100 g	GC FID	<b>9,21±0,031b</b>	<b>10,36±0,02a</b>
	Polinezasičene	g/100 g	GC FID	<b>72,02±0,06b</b>	<b>71,25±0,03a</b>
	Zasičene	g/100 g	GC FID	<b>14,47±0,02a</b>	<b>14,04±0,01b</b>
Sastav masnih kiselina	C14:0 miristimska kiselina	%	GC FID	0,10a	0,12a
	C16:0 palmitinska kiselina	%	GC FID	11,2±0,02a	11,07±0,06a
	C16:1 palmitooleinska kiselina	%	GC FID	0,34±0,01a	0,38±0,01a
	C18:0 stearinska kiselina	%	GC FID	<b>2,91±0,01a</b>	<b>2,62±0,03b</b>

## 4. Rezultati

Sastav masnih kiselina	Tablica 16 nastavak				
	C18:1 oleinska kiselina	%	GC FID	<b>9,18±0,03b</b>	<b>10,32±0,06a</b>
	C18:2 linolna kiselina	%	GC FID	<b>74,99±0,13a</b>	<b>74,3±0,22b</b>
	C20:0 arahidonska kiselina	%	GC FID	<b>0,34a</b>	<b>0,30b</b>
	C18:3 linolenska kiselina	%	GC FID	0,25a	0,27a

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a,b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku p < 0,05; U1-uzorak ulja sjemenki paprike sezona 2020. ; U2-uzorak ulja sjemenki paprike sezona 2021.

Prema **Tablici 15** iskorištenje hladnog prešanja ulja sjemenki paprike u sezoni 2020. bio je 72 %, dok se u sezoni 2021. kretao od 80-97 %.

Usporedbom uzorka U1 (sezona 2020.) i U2 (sezona 2021.) utvrđena je statistički značajna razlika u parametrima: udio masnih kiselina na 100 g (mononezasićene, polinezasićene, zasićene masne kiseline), zastupljenosti masnih kiselina u % (C18:0 stearinska kiselina, C18:1 oleinska kiselina, C18:2 linolna kiselina, C20:0 arahidonska kiselina), nesaponificirajućim tvarima na 100 g i saponifikacijskom broju kao mg KOH/g ulja (p < 0,05).

## 4.2. Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga ulja

**Tablica 17** Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga hladno prešanog ulja sezone 2020. (U1) i sezone 2021. (U2)

Analize	Parametar	Jedinica	Metoda	U1	U2
Ukupni polifenoli	Ukupni polifenoli	mg GAE /100 g	Folin C. UV VIS	13,33±2,87a	11,83±0,85a
Flavonoidi	Katehini	mg/kg	LC DAD - LC MS	<LQ	<LQ
	Rutin	mg/kg	HPLC FLAV		
	Kvercetin	mg/kg	HPLC FLAV		
Vitamin C	Vitamin C	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
Tokoferoli	α – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
	β – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
	<b>Υ – tokoferol</b>	<b>mg/100 g</b>	<b>HPLC</b>	<b>53,53±0,37b</b>	<b>57,44±0,44a</b>
	δ – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
	Vitamin E	mg/100 g	HPLC	5,35±0,04b	5,74±0,04a

#### 4. Rezultati

Tablica 17 nastavak

Steroli	Kampesterol	%	GC FID	<b>13,97±0,05b</b>	<b>13,56a</b>
	Stigmasterol	%	GC FID	<b>8,43±0,05a</b>	<b>8,65b</b>
	β-sitosterol	%	GC FID	46,80±0,57a	46,77±0,02a
	Ukupni steroli	mg/100 g	GC FID	<b>602,67±3,09b</b>	<b>591,50±0,71a</b>
	Kolesterol	%	GC FID	<b>5,77±0,05b</b>	<b>5,42±0,02a</b>
	24-metilenkolesterol	%	GC FID	1,97±0,17a	2,05±0,04a
	δ-5-avenasterol	%	GC FID	<b>17,27±0,17a</b>	<b>19,07±0,02b</b>
	Brasikasterol	%	GC FID	0,00	0,00
	Kampestanol	%	GC FID	0,10a	0,13±0,05a
	δ-7-kampesterol	%	GC FID	1,33±0,05a	1,17±0,05a
	δ-5,23-stigmastadienol	%	GC FID	<b>1,77±0,54b</b>	<b>0,17±0,05a</b>
	Klerosterol	%	GC FID	0,77±0,05a	0,70a
	Sitostanol	%	GC FID	0,20a	0,17±0,05a
	δ-7,9-(11)-stigmastadienol	%	GC FID	0,30a	0,20a
	δ-5,24-stigmastadienol	%	GC FID	0,60a	0,73±0,05a
Karotenoidi	β-karoten	mg/100 g	HPLC	<b>0,51±0,02b</b>	<b>0,18a</b>
	Lutein	mg/100 g	HPLC	<b>0,00a</b>	<b>0,04b</b>
	Zeaksantin	mg/100 g	HPLC	0,16±0,01a	0,14a
Parametri antioksidacijskog potencijala	AP antioksidativna snaga	AU	elektronsko spinska rezonancija ESR - spektroskopija temeljena na DPPH metodi	101,25±14,48a	89,75±2,46a
	tr vrijeme reaktivnosti	min	u sklopu AP	<b>0,36±0,05a</b>	<b>0,47±0,04b</b>
	wc specifična težina	mg/mL	u sklopu AP	<b>9,38±0,70b</b>	<b>7,78±0,43a</b>

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a,b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku p < 0,05; U1-uzorak ulja sjemenki paprike sezona 2020. ; U2-uzorak ulja sjemenki paprike sezona 2021.

Komponente koje određuju fitonutritivni potencijal nekog sastojka ili proizvoda, a koje su analizirane u ovom radu su: ukupni polifenoli, vitamin C, flavonoidi, tokoferoli, steroli i karotenoidi. U istim uzorcima ulja sjemenki paprike sezone 2020. i 2021. analizirana je i antioksidativna snaga (AP) sa dva popratna parametra koji ju određuju, a to je vrijeme reaktivnosti ( $t_r$ ) i specifična težina ( $w_c$ ).

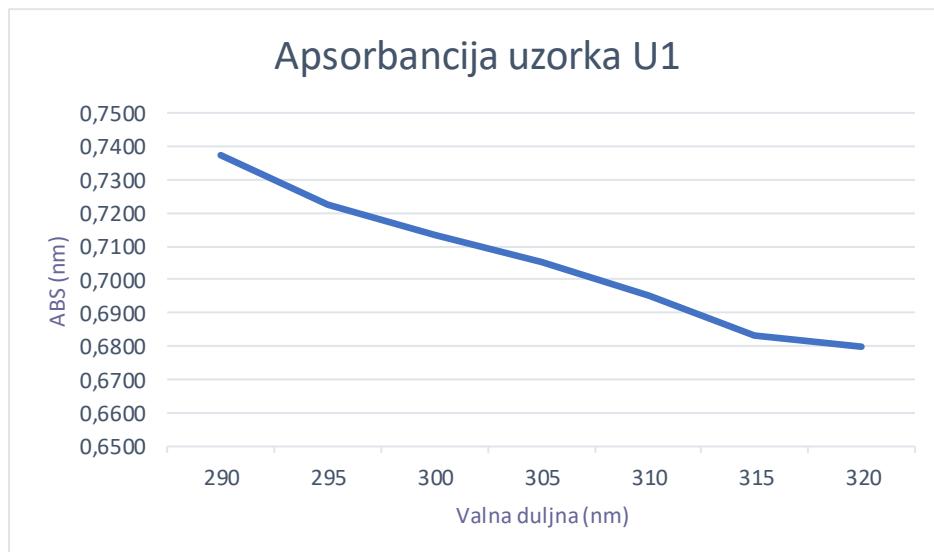
### 4.3. UV faktor ulja

**Tablica 18** UV faktor U1 i U2 hladno prešanog ulja sezone 2020. (U1) i sezone 2021. (U2)

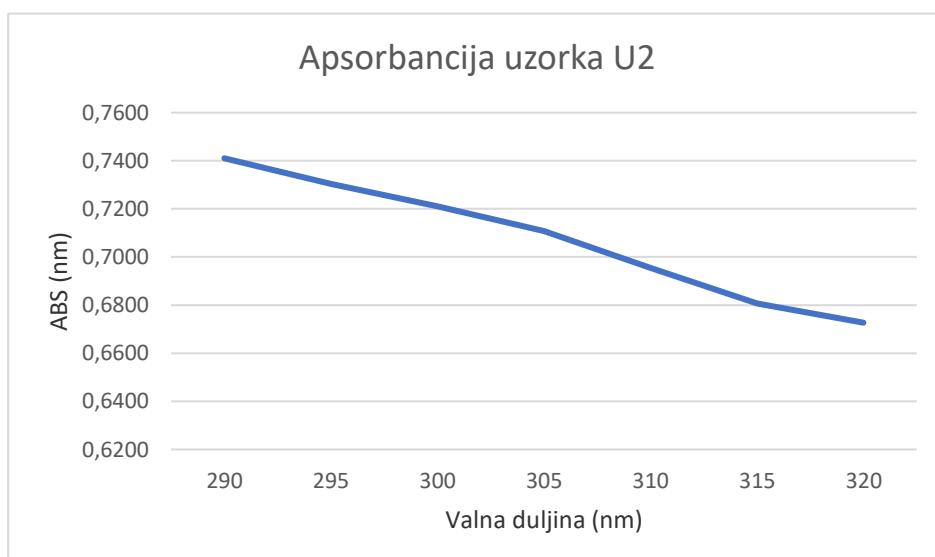
Parametar	Jedinica	Metoda	U1	U2
UV faktor	/	Spektrofotometrija UV - VIS	7,05±0,2a	7,10±0,13a

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost  $\pm$  st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ .

Vrijednost UV faktora u U1 bila je 7,05, a u U2 bila je 7,10, te ne postoji statistički značajna razlika između uzorka ulja. Rezultati utvrđivanje zaštitnog faktora (SPF) mjeranjem apsorbancije uzorka ulja sjemenki paprike sezone 2020. (Slika 11) i sezone 2021. (Slika 12), pomoću UV-VIS spektrofotometra u rasponu valnih duljina od 290–320 nm pokazuju najveće vrijednosti na početku raspona tj. kod valne duljine 290 nm u ulju obiju sezona.



**Slika 11** Apsorbancija uzorka ulja sjemenki paprike iz sezone 2020.



Slika 12 Apsorbancija uzorka ulja sjemenki paprike iz sezone 2021.

#### 4.4. Točka dimljenja ulja

Tablica 19 Točka dimljenja U1 i U2 hladno prešanog ulja sezone 2020. (U1) i sezone 2021. (U2)

Parametar	jedinica	metoda	U1	U2
točka dimljenja	°C	vizualno	217,33±0,47b	230,17±0,62a

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ .

Točka dimljenja hladno prešanog ulja bila je u U1: 217,33 °C, a u U2: 230,17, te u ovom parametru postoji statistički značajna razlika između uzoraka ulja ( $p < 0,05$ ).

#### 4.5. Nutritivni sastav i sastav masnih kiselina umaka

Tablica 20 Nutritivni sastav i sastav masnih kiselina umaka na bazi povrća sa rafiniranim suncokretovim uljem (UP1) i umaka na bazi povrća sa hlanom prešanim uljem sjemenki paprike (UP2)

Parameter	Jedinica	Metoda	UP1 sa suncokretovim uljem	UP2 sa uljem sjemenki paprike (U2)
Vлага	g/100 g	gravimetrija	79,13±0,05a	79,07±0,05a
Bjelančevine	g/100 g	Kjeldahl	1,67±0,05a	1,63±0,05a
Masti	g/100 g	gravimetrija	6,77±0,17a	7,27±0,09a
Ugljikohidrati	g/100 g	računski	7,93±0,21a	7,57±0,26a

## 4. Rezultati

Tablica 20 nastavak				
Šećeri	g/100 g	GC - FID	3,97±0,03a	3,66±0,05a
Zasićene	g/100 g	GC - FID	<b>0,78±0,02a</b>	<b>1,10±0,02b</b>
Mononezasićene	g/100 g	GC - FID	<b>2,22±0,06b</b>	<b>0,80±0,01a</b>
Polinezasićene	g/100 g	GC - FID	<b>3,47±0,08a</b>	<b>5,06±0,07b</b>
Natrij (Na)	g/100 g	ICP optical	0,64±0,01a	0,64a
Pepeo	g/100 g	gravimetrija	2,17±0,01a	2,12±0,05a
Ukupna dijetalna vlakna	g/100 g	gravimetrija	2,30±0,08a	2,37±0,05a
Topiva vlakna	g/100 g	gravimetrija	0,60±0,08a	0,57±0,05a
Netopiva vlakna	g/100 g	gravimetrija	<b>1,7a</b>	<b>1,67±0,09a</b>
C14:0 miristinska	%	GC-FID	<b>0,17a</b>	<b>0,19b</b>
C16:0 palmitinska	%	GC-FID	<b>7,04±0,06a</b>	<b>11,76±0,04b</b>
C16:1 palmitooleinska	%	GC-FID	<b>0,16a</b>	<b>0,39±0,01b</b>
C18:0 stearinska	%	GC-FID	<b>3,39b</b>	<b>2,77±0,05a</b>
C18:1 oleinska	%	GC-FID	<b>33,88±0,05b</b>	<b>10,90±0,06a</b>
C18:2 linolna	%	GC-FID	<b>53,00±0,04a</b>	<b>71,79±0,09b</b>
C20:0 arahidonska	%	GC-FID	<b>0,30a</b>	<b>0,35b</b>
C18:3 linolenska	%	GC-FID	<b>0,66±0,01a</b>	<b>0,83b</b>
C22:0 beheinska	%	GC-FID	<b>0,77±0,01b</b>	<b>0,27a</b>

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ .

Statistički značajna razlika postoji u količinama svih masnih kiselina (zasićenih, polinezasićenih, te mononezasićenih masnih kiselina), te u sastavu masnih kiselina jer UP1 sadrži suncokretovo ulje, a UP2 ulje sjemenki paprike (U2) i to su jedini sastojci u proizvodima koji uvjetuju spomenute razlike.

## 4.6. Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga umaka

**Tablica 21** Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga umaka na bazi povrća sa rafiniranim suncokretovim uljem (UP1) i umaka na bazi povrća sa hlano prešanim uljem sjemenki paprike (UP2)

Parametar	Jedinica	Metoda	UP1 sa sunc.uljem	UP2 sa uljem sjem.paprike
Ukupni polifenoli	mg GAE / 100 g	Folin Ciocalteu UV - VIS	/	63,67±0,82
Katehini	mg/kg	LC - DAD / LC - MS	/	<LQ
Rutin	mg/kg	FLAV HPLC	/	<LQ
Kvercetin	mg/kg	FLAV HPLC	/	<LQ
<b>Ukupni steroli</b>	<b>mg/100 g</b>	<b>GC - FID</b>	<b>337,00±11,05a</b>	<b>555,33±10,50b</b>
<b>Kolesterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>1,50±0,08a</b>	<b>5,57±0,37b</b>
<b>Brasikasterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>0,23±0,05a</b>	<b>0,53±0,05b</b>
<b>24-metilenkolesterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>0,10a</b>	<b>1,43±0,05b</b>
<b>Kampesterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>11,10±0,20a</b>	<b>14,83±0,57b</b>
Kampestanol	%	GC - FID	0,10a	0,10a
Stigmasterol	%	GC - FID	8,25±0,05a	8,33±0,48a
<b>β-sitosterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>61,80±1,77b</b>	<b>54,97±2,49a</b>
<b>δ-5-avenasterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>2,60±0,08a</b>	<b>15,43±0,49b</b>
<b>δ-7-kampesterol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>2,00±0,08b</b>	<b>1,03±0,05a</b>
<b>Sitostanol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>0,57±0,05b</b>	<b>0,27±0,05a</b>
δ-7,9-(11) stigmastadienol	%	GC - FID	0,57±0,05a	0,37±0,05a
δ-5,23-stigmastadienol	%	GC - FID	0,23±0,05a	0,10a
<b>δ-5,24-stigmastadienol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>0,87±0,05b</b>	<b>0,63±0,05a</b>
Klerosterol	%	GC - FID	0,93±0,05a	0,83±0,05a
<b>δ-7-stigmastenol</b>	<b>%</b>	<b>GC - FID</b>	<b>9,17±0,24b</b>	<b>0,17±0,05a</b>

#### 4. Rezultati

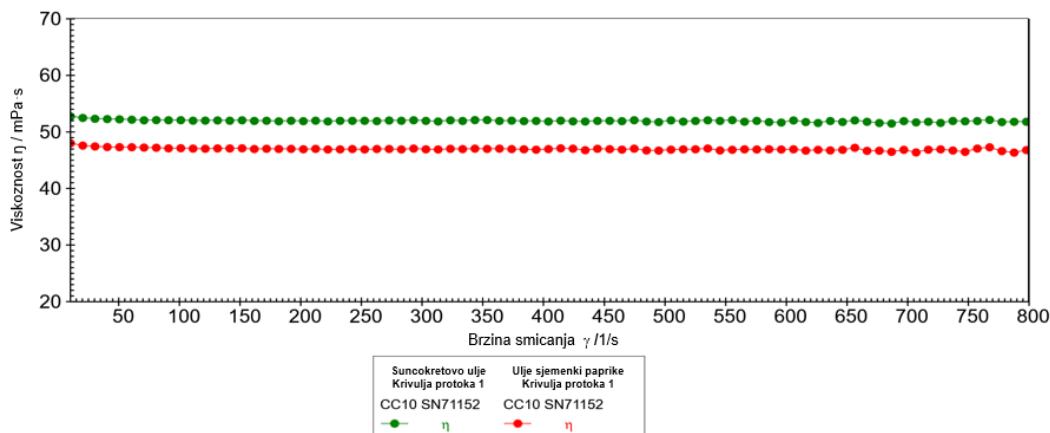
Tablica 21 nastavak				
<b>δ-7-avenasterol</b>	%	<b>GC - FID</b>	<b>3,43±0,09b</b>	<b>0,53±0,05a</b>
Antioksidativna snaga	AU	DPPH s ESR	20,67±1,70a	21±2,16a
Vrijeme reakcije	min	DPPH s ESR	1,07±0,05a	1,03±0,05a
Specifična težina	mg/mL	DPPH s ESR	17,50±0,49a	16,77±0,26a
<b>α – tokoferol</b>	<b>mg/100 g</b>	<b>HPLC</b>	<b>7,50±0,33b</b>	<b>2,51±0,02a</b>
β – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
γ – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	4,16±0,01
δ – tokoferol	mg/100 g	HPLC	<LQ	<LQ
<b>Vitamin E</b>	<b>mg/100 g</b>	<b>HPLC</b>	<b>7,50±0,33b</b>	<b>2,93±0,03a</b>
<b>Vitamin C</b>	<b>mg/100 g</b>	<b>HPLC - DAD</b>	<b>1,56±0,06a</b>	<b>2,58±0,08b</b>

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku p < 0,05.

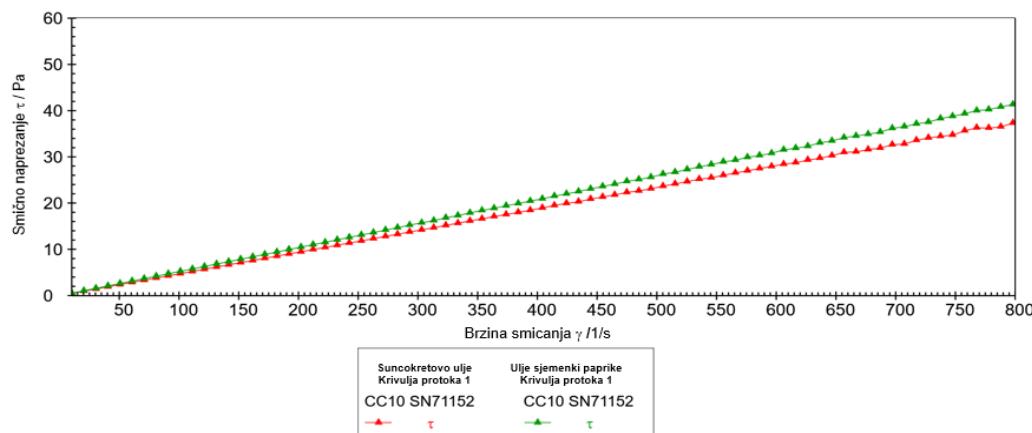
Statistički značajna razlika utvrđena je u svim parametrima **Tablice 21** osim u: kampestanolu, stigmasterolu, δ-7,9-(11) stigmastadienolu, delta-5,23-stigmastadienolu, klerosterolu, antioksidativnoj snazi, vremenu reakcije i specifičnoj težini. Važno je napomenuti da ukupni polifenoli, zatim katehini, rutin i kvercetin u uzorku UP1 nisu analizirani.

## 4.7. Reologija

### 4.7.1. Usporedba viskoznosti suncokretovog ulja i ulja sjemenki paprike (U2)



**Slika 13** Viskoznost suncokretovog ulja i ulja sjemenki paprike u ovisnosti o razlicitim brzinama smicanja odredjenim na 25 °C

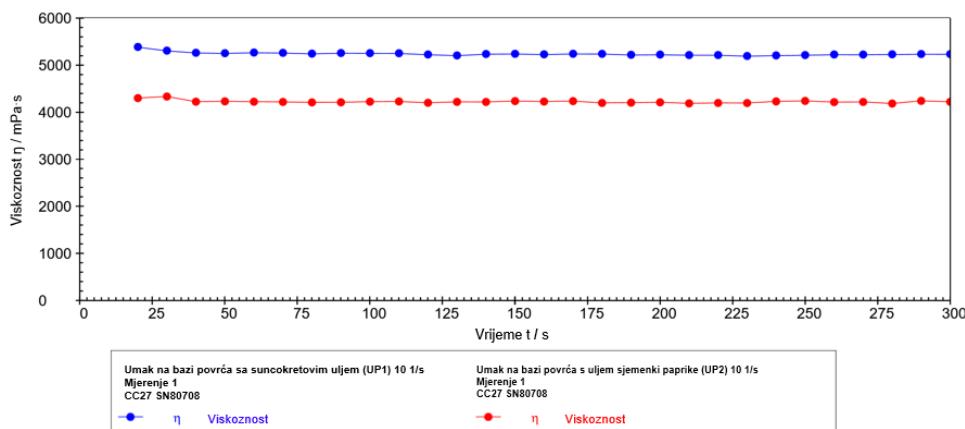


**Slika 14** Prikaz linearne ovisnosti smicnog naprezanja o brzini smicanja za suncokreto ulje i ulje sjemenki paprike na 25 °C

### 4.7.2. Krivulje viskoznosti proizvoda umaka

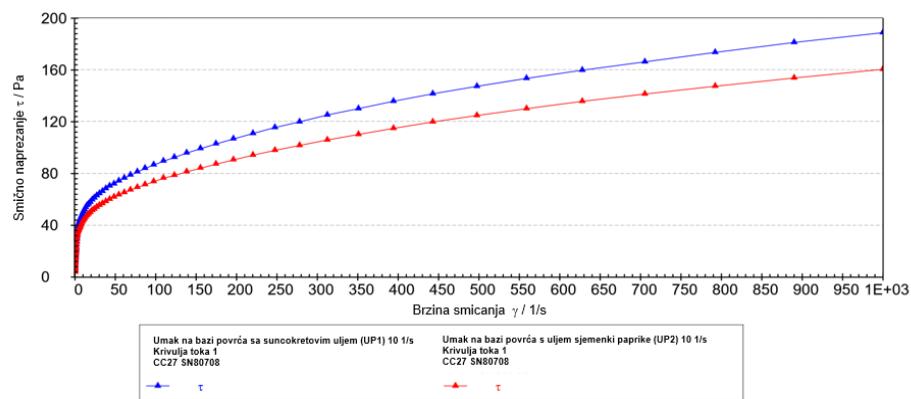
**Tablica 22** Viskoznost uzoraka pri brzini smicanja od 10 1/s odredjena na 25 °C.

Parametar	Umak na bazi povrća sa suncokretem uljem (UP1)	Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2)
Viskoznost pri 10 1/s i 25 °C / mPa·s	5252,0	4229,0

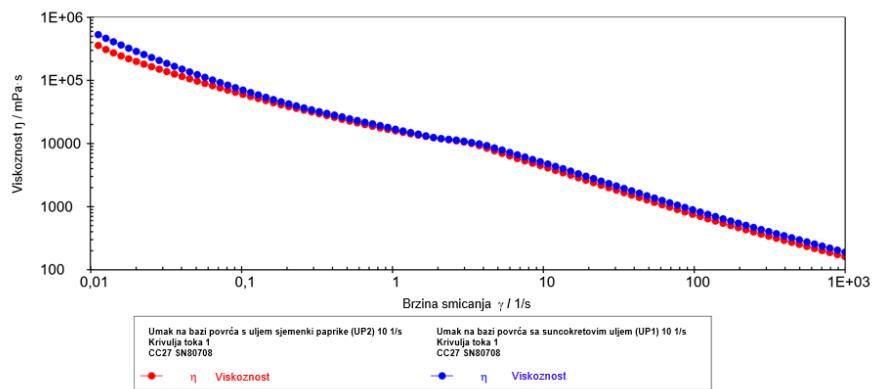


Slika 15 Viskoznost uzoraka proizvoda UP1 i UP2 pri konstantnoj brzini smicanja od 10 1/s pri 25 °C

#### 4.7.3. Krivulje tečenja proizvoda umaka



Slika 16 Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja za uzorce UP1 i UP2 pri 25 °C



Slika 17 Krivulje ovisnosti smanjenja viskoznosti proizvoda UP1 i UP2 s povećanjem brzine smicanja pri 25 °C

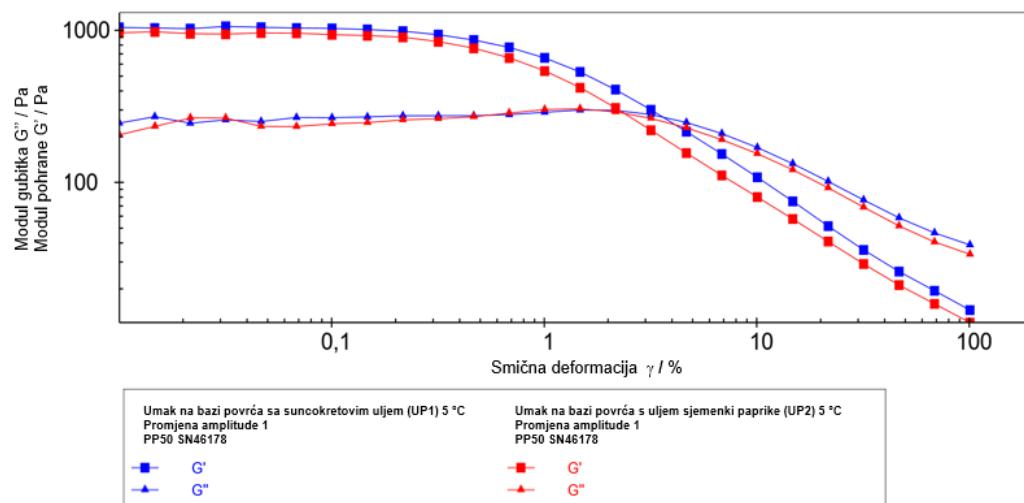
#### 4.7.4. Analiza reoloških parametara promjenom amplitude na 5 °C i na 25 °C

**Tablica 23** Vrijednosti max. G' varijabli, točke mekšanja, točke tečenja, faktora gubitka (indeksa tečenja) i područja mekšanja za Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) na 5 °C

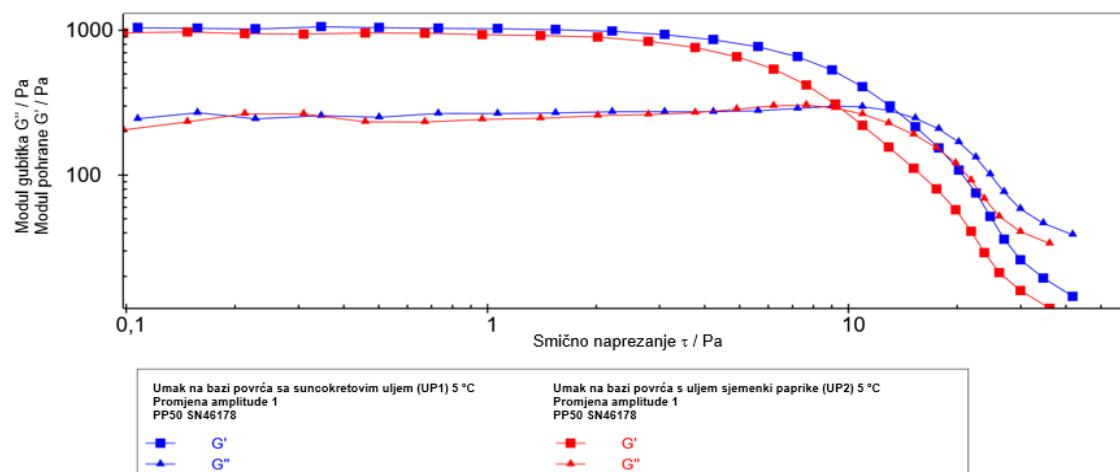
Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) na 5 °C	Naprezanje $\tau$ /Pa	Deformacija $\gamma$ / %	G' /Pa
Točka mekšanja	6,47	0,85	706,4
Točka tečenja	13,8	3,7	267,5
G' max			1046
Faktor gubitka $\tan(\delta)= 0,26$			
Područje mekšanja	7,33		

**Tablica 24** Vrijednosti max. G' varijabli, točke mekšanja, točke tečenja, faktora gubitka (indeksa tečenja) i područja mekšanja za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) na 5 °C

Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) na 5 °C	Naprezanje $\tau$ /Pa	Deformacija $\gamma$ / %	G' /Pa
Točka mekšanja	4,99	0,70	647
Točka tečenja	9,6	2,4	284,4
G' max			957
Faktor gubitka $\tan(\delta)= 0,26$			
Područje mekšanja	4,61		



**Slika 18** Ovisnost promjene amplitude uzoraka prikazanih kao ovisnost  $G'$  (modul pohrane) i  $G''$  (modul gubitka) modula o smičnoj deformaciji pri konstantnoj frekvenciji od 5 rad/s na 5°C



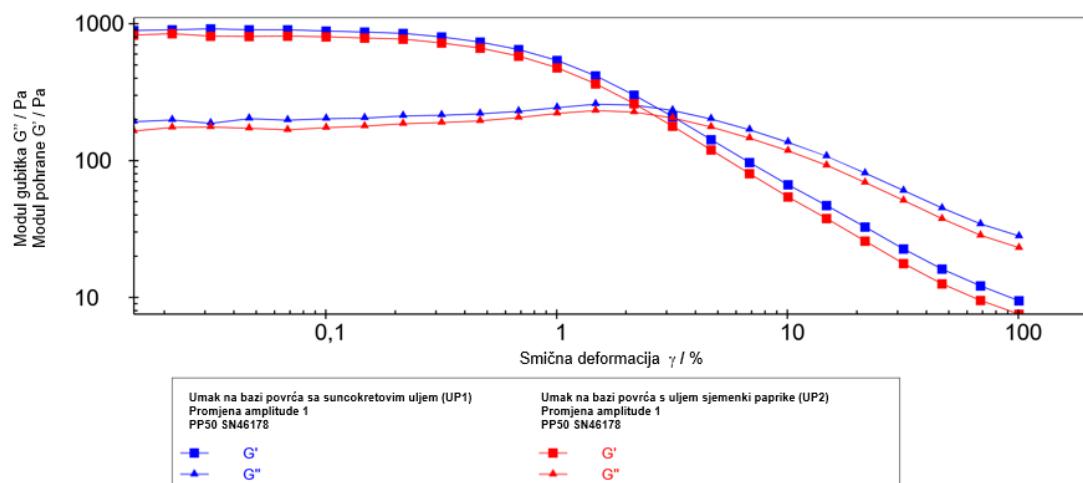
**Slika 19** Ovisnost promjene amplitude uzoraka prikazani kao ovisnost  $G'$  (modul pohrane) i  $G''$  (modul gubitka) modula o smičnom naprezanju pri konstantnoj frekvenciji od 5 rad/s na 5 °C

**Tablica 25** Vrijednosti max.  $G'$  varijabli, točke mekšanja, točke tečenja, faktora gubitka (indeksa tečenja) i područja mekšanja za Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) na 25 °C.

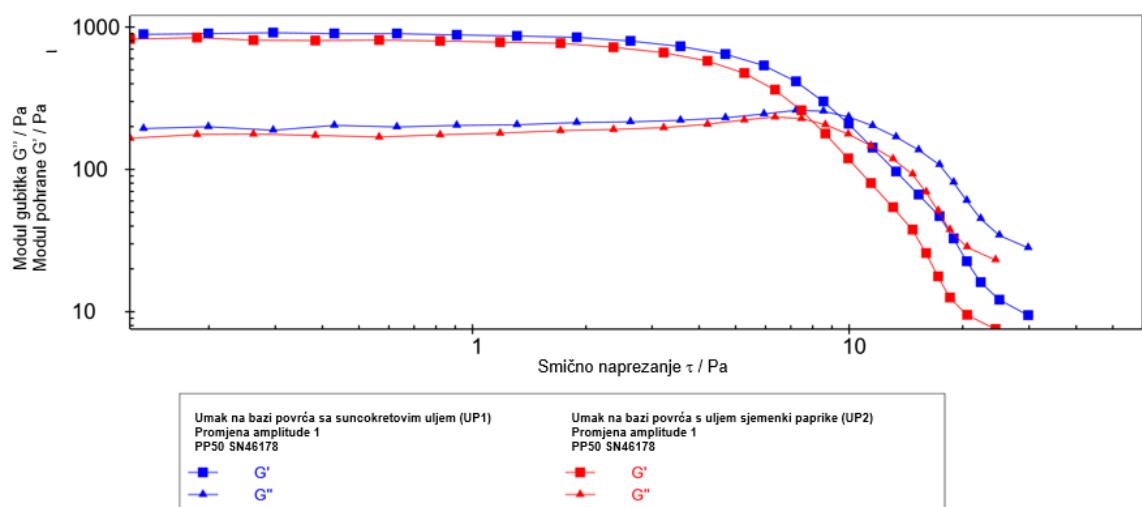
Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) na 25 °C	Naprezanje $\tau$ /Pa	Deformacija $\gamma$ / %	$G'$ /Pa
Točka mekšanja	5,36	0,85	582,5
Točka tečenja	9,37	2,73	243,1
$G'$ max			914
Faktor gubitka $\tan(\delta) = 0,22$			
Područje mekšanja	4,01		

**Tablica 26** Vrijednosti max.  $G'$  varijabli, točke mekšanja, točke tečenja, faktora gubitka (indeksa tečenja) i područja mekšanja za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) na 25 °C.

Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) na 25 °C	Naprezanje $\tau$ /Pa	Deformacija $\gamma$ / %	$G'$ /Pa
Točka mekšanja	4,65	0,81	530,8
Točka tečenja	8,03	2,63	216,7
$G'$ max			804
Faktor gubitka $\tan(\delta) = 0,21$			
Područje mekšanja	3,38		

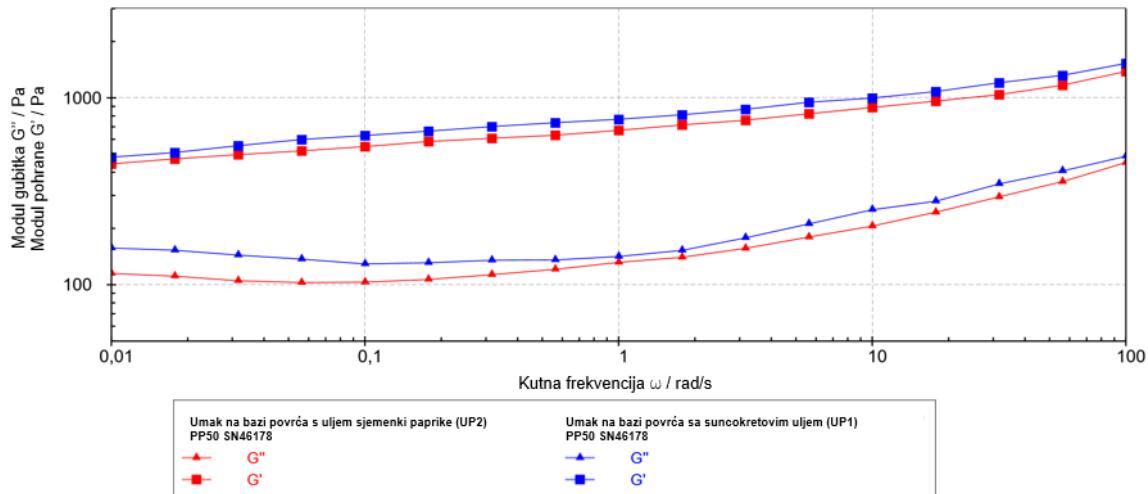


**Slika 20** Ovisnost promjene amplitude uzoraka prikazani kao ovisnost  $G'$  (modul pohrane) i  $G''$  (modul gubitka) modula o smičnoj deformaciji pri konstantnoj frekvenciji od 5 rad/s na 25 °C



**Slika 21** Ovisnost promjene amplitude uzoraka prikazani kao ovisnost  $G'$  (modul pohrane) i  $G''$  (modul gubitka) modula o smičnom naprezanju pri konstantnoj frekvenciji od 5 rad/s na 25 °C

#### 4.7.5. Frekvencijski ovisni dijagrami



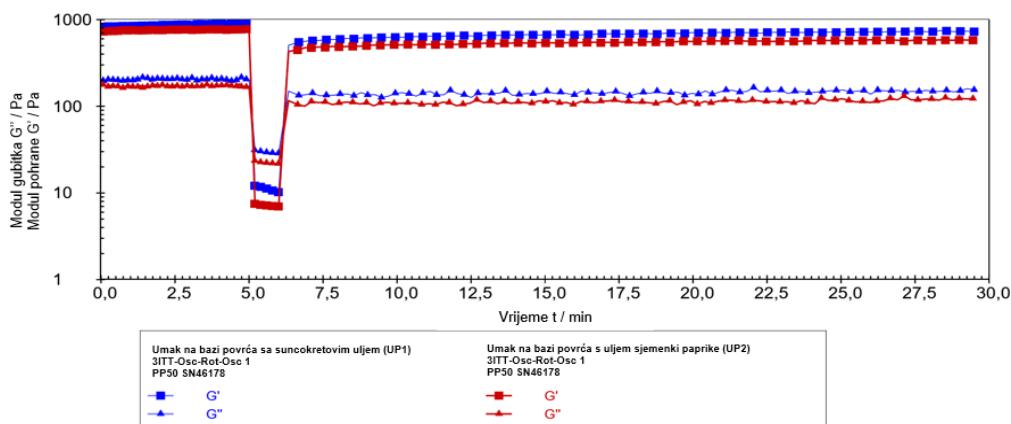
**Slika 22** Frekvencijski ovisna mjerena modula pohrane i gubitka o promjeni frekvencije za ispitivane uzorke pri deformaciji od  $\gamma = 0,05\%$  i temperaturi  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.7.6. Tiksotropna svojstva određena 3ITT testom u oscilacijskom modu

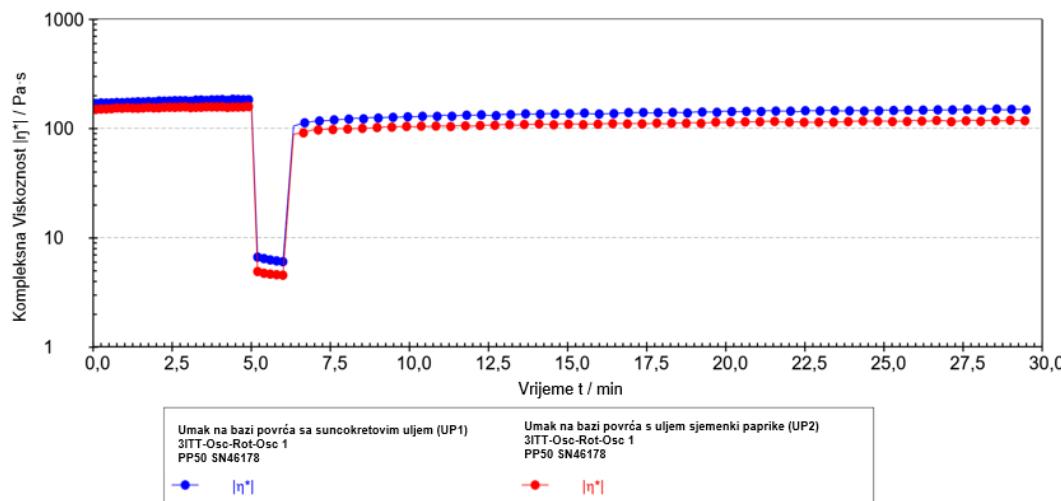
**Tablica 27** Prikaz udjela strukture proizvoda koji se obnavljaju u 3ITT testu nakon 1 minute i nakon 5 minuta.

Proizvod	Obnavljanje strukture (%) $t = 60\text{ s}$	Obnavljanje strukture (%) $t = 300\text{ s}$
Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2)	61,2	67,0
Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1)	62,5	70,7

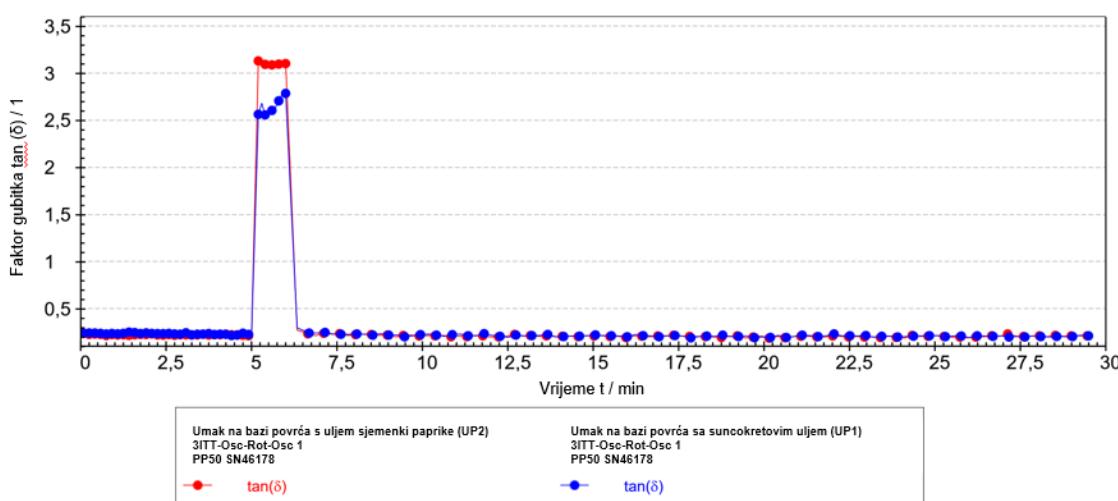
a)



b)



**Slika 23** Oporavak a)  $G'$  i  $G''$  vrijednosti i b) kompleksne viskoznosti u 3ITT tiksotropnom testu za ispitivane uzorke na  $25^\circ\text{C}$  primjenom različitih deformacija. Prvi interval: simulacija čvrstog stanja u mirovanju ( $G' > G''$ ,  $\gamma = 0,06\%$  i frekvencija = 5 rad/s); drugi interval: primjenom 100 % deformacije (frekvencija 5 rad/s) tijekom 60 s dolazi do narušavanja strukture uzorka pri čemu  $G'' > G'$ , te uzorak teče; treći interval: faza mirovanja pri istim uvjetima kao u prvom intervalu ( $\gamma = 0,06\%$  i frekvencija = 5 rad/s), u kojoj dolazi do postupnog obnavljanja strukture uzorka



**Slika 24** 3ITT tiksotropan test izražen kao funkcija faktora gubitka u tri intervala za ispitivane uzorke na  $25^\circ\text{C}$ . Prvi interval: simulacija čvrstog stanja u mirovanju ( $G' > G''$ ,  $\gamma = 0,06\%$  i frekvencija = 5 rad/s); drugi interval: primjenom 100 % deformacije (frekvencija 5 rad/s) tijekom 60 s dolazi do narušavanja strukture uzorka pri čemu  $G'' > G'$ , te uzorak teče; treći interval: faza mirovanja pri istim uvjetima kao u prvom intervalu ( $\gamma = 0,06\%$  i frekvencija = 5 rad/s), u kojoj dolazi do postupnog obnavljanja strukture uzorka

## 4.8. Senzorski profil i testiranje potrošača

### 4.8.1. Ulje sjemenki paprike

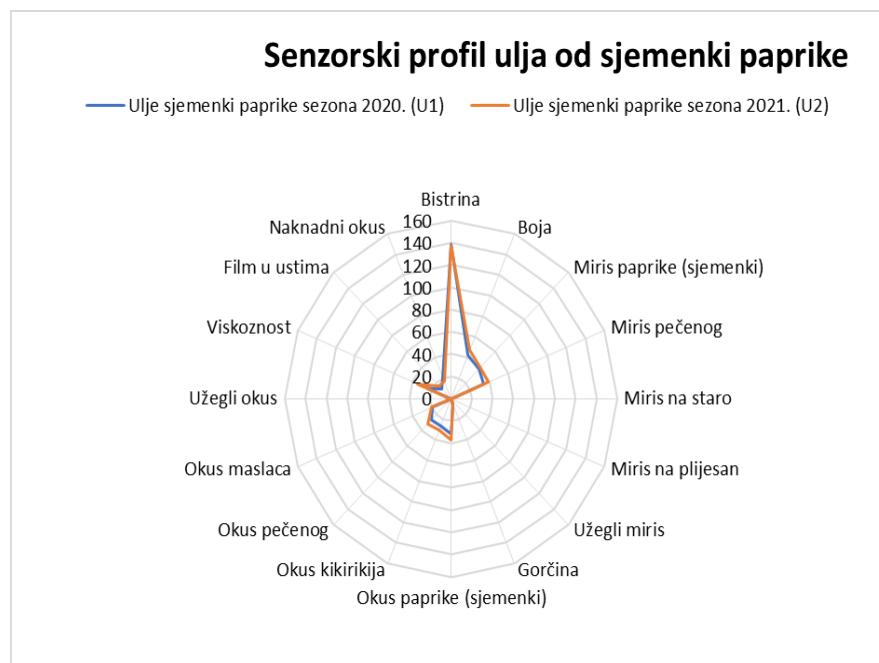
Senzorski profil dobiven kvantitativnom deskriptivnom analizom uzoraka ulja naveden je u **Tablici 28**. Definirano je 16 karakteristika senzorskog profila za ulje sjemenki paprike od kojih su najkarakterističnija slijedeća svojstva: bistrina, boja, miris paprike, miris pečenog i okus paprike. Naknadni okus nije definiran kao negativna karakteristika već kao svojstvo koje su ocjenjivači detektirali kao pozitivnu karakteristiku ulja i koja im se svidjela. Između uzoraka ulja sjemenki paprike iz dvije sezone nije utvrđena statistički značajna razlika u ispitivanim svojstvima organoleptičke kvalitete.

**Tablica 28** Deskriptivna statistika svojstava uzorka usporedba uzoraka ulja sjemenki paprike sezona 2020. (U1) i sezona 2021. (U2) koji opisuju izgled, miris, okus i konzistenciju

Svojstva	U1	U2
Bistrina	138,3±4,0a	137,6±3,8a
Boja	41,8±12,2a	47,1±15,6a
Miris paprike (sjemenki)	38,2±14,7a	39,7±14,4a
Miris pečenog	34,5±12,4a	38,5±14,0a
Miris na staro	0,2±0,3a	0,2±0,3a
Miris na plijesan	0,1±0,1a	0,1±0,2a
Užegli miris	0,1±0,2a	0,1±0,1a
Gorčina	5,7±8,7a	4,05±5,4a
Okus paprike (sjemenki)	31,5±16,9a	36,8±14,8a
Okus kikirikija	26,6±22,0a	30,3±22,8a
Okus pečenog	26,6±22,0a	31,6±14,4a
Okus maslaca	20,5±20,2a	20,1±19,4a
Užegli okus	0,2±0,3a	0,2±0,2a
Viskoznost	25,5±12,7a	35,3±11,6a
Film u ustima	12,3±7,8a	16,6±11,8a
Naknadni okus	20,7±27,9a	17,1±22,7a

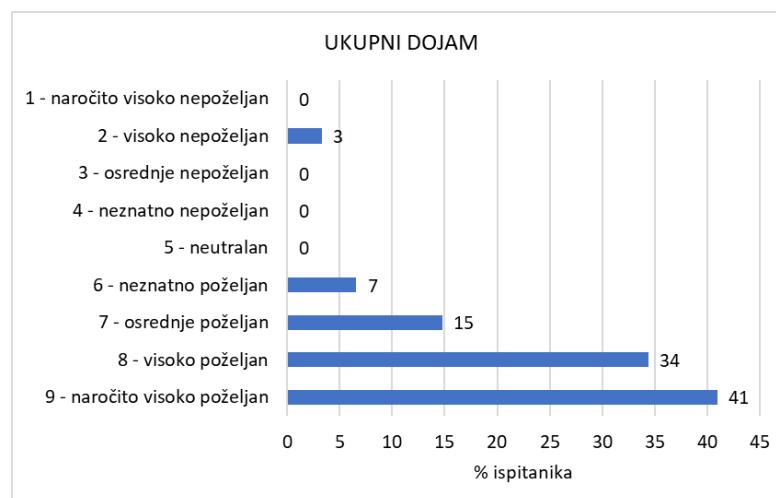
Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije dva ponavljanja; različita slova (a,b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ , koje u ovom ispitivanju nije bilo.

Obzirom na 16 karakteristika senzorskog profila ulja sjemenki paprike definiranih u **Tablici 28** ne postoji statistički značajna razlika između U1 i U2 niti u jednoj ispitivanoj karakteristici. Isto je prikazano i na **Slici 25** gdje je vidljivo da se senzorski profili oba ulja gotovo da preklapaju.



**Slika 25** Deskriptivni senzorski profil uzoraka Ulja sjemenki paprike U1 i U2

Za testiranje prihvatljivosti ulja sjemenki paprike od strane potrošača korištena je hedonistička ili afektivna metoda. Uzorak za testiranje bilo je ulje sjemenki paprike sezone 2020. (U1).



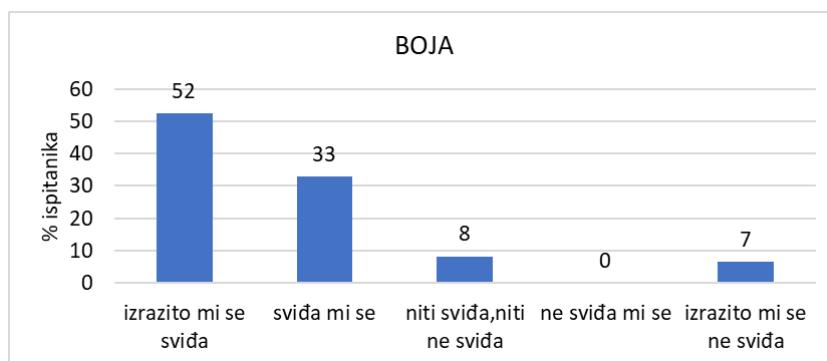
**Slika 26** Distribucija ocjena izražena u % ispitanika

Ukupan dojam testiran je na 9-bodovnoj hedonističkoj skali (**Slika 26**). Iz ovih rezultata možemo zaključiti da je 75 % ispitanika ocijenio ulje sjemenki paprike kao naročito visoko i visoko poželjnim. Prosječne ocjene senzorskih svojstava ocjenjivane su na skali od 1-5. Senzorska svojstva koja su potrošači ocjenjivali bila su: boja, miris, okus, gustoća i naknadni okus. U **Tablici 29** vidljivo je da su sva svojstva ocjenjena ocjenom između 4 i 5, te da je ukupna ocjena senzorskih svojstava bila 4,2 što znači da je proizvod vrlo dobar.

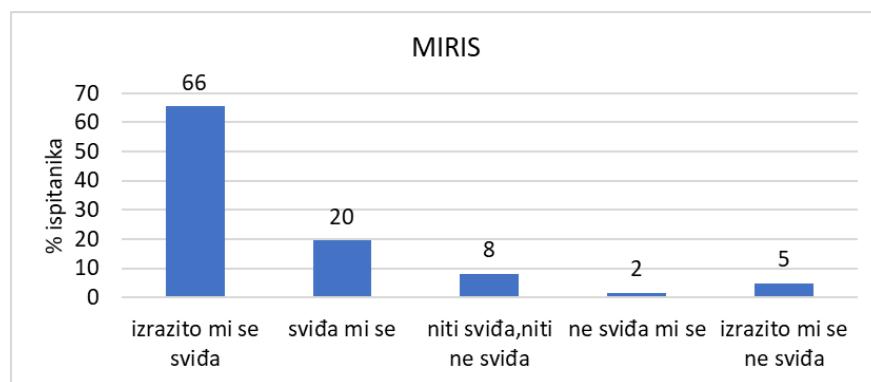
**Tablica 29** Prosječne ocjene za pojedina senzorska svojstva

Svojstva	ocjena
Boja	4,3
Miris	4,4
Okus	4,1
Gustoća	4,2
Naknadni okus	4,1
Ukupna ocjena	4,2

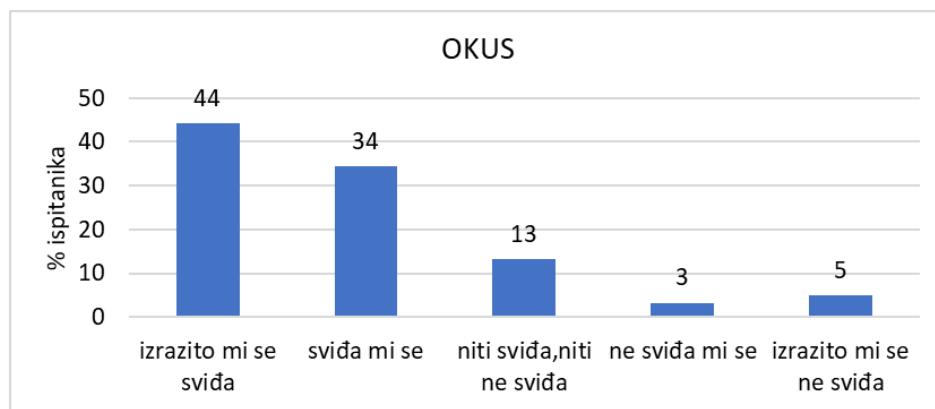
Udio ispitanika kojima se *izrazito sviđa* i *sviđa* boja ulja sjemenki paprike je bio 85% (**Slika 27**).

**Slika 27** Frekvencija ocjena za boju izražena u % ispitanika

Udio ispitanika kojima se *izrazito sviđa* i *sviđa* miris ulja sjemenki paprike je bio 86 % (**Slika 28**).

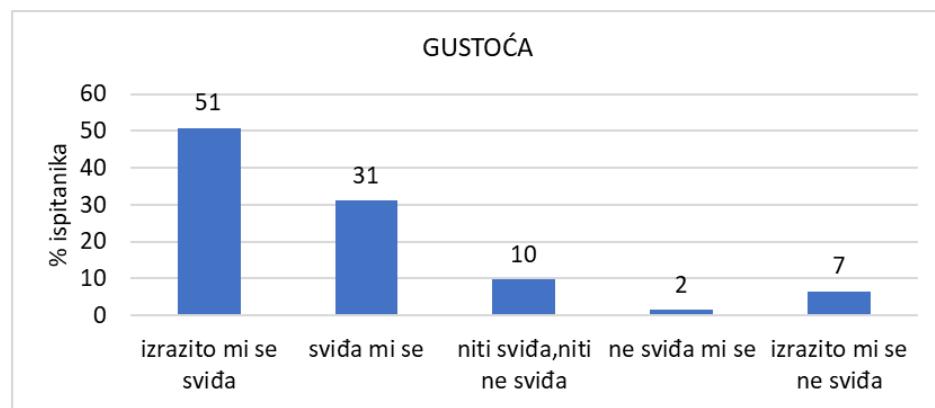
**Slika 28** Frekvencija ocjena za miris izražena % ispitanika

Udio ispitanika kojima se *izrazito sviđa* i *sviđa* okus ulja sjemenki paprike je bio 78 % (**Slika 29**).



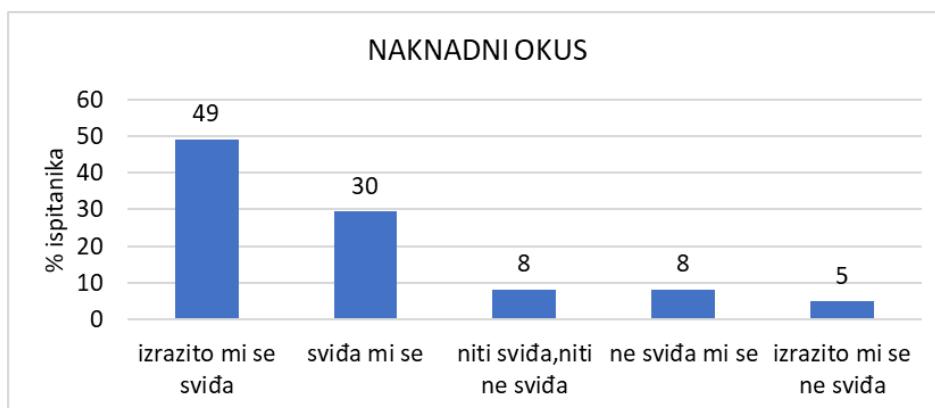
**Slika 29** Frekvencija ocjena za okus izražena u %ispitanika

Udio ispitanika kojem se *izrazito sviđa* i *sviđa* gustoća ulja sjemenki paprike je bio 82 % (**Slika 30**).



**Slika 30** Frekvencija ocjena za gustoću izražena u % ispitanika

Naknadni okus za većinu ispitanika (79 %) nije doživljen u negativnom kontekstu tj. odbojan) (**Slika 31**).



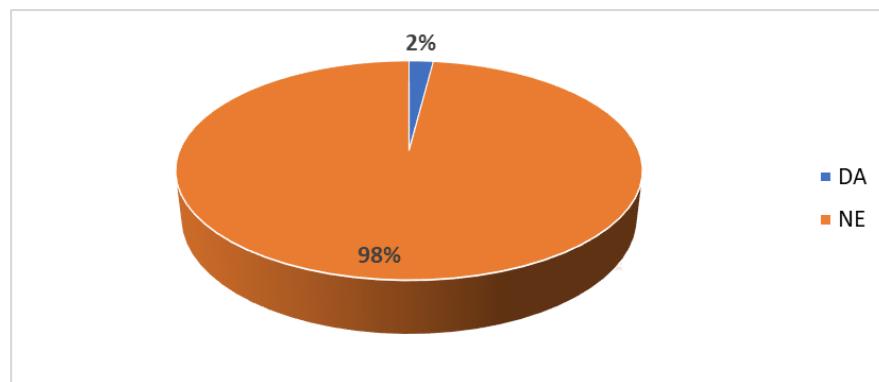
**Slika 31** Frekvencija ocjena za naknadni okus izražena u % ispitanika

**Prilikom testiranja ulja komentari ispitanika bili su uglavnom pozitivni:**

• Jako zanimljiv proizvod, ali smatram da nije namijenjen prosječnom potrošaču, prosječnom Hrvatu.
• Zanimljiv okus, ne mogu odlučiti da li mi se sviđa ili ne. Možda da se više puta proba.
• Jako fino, blagi okus paprike, malo se osjeti okus po sjemenkama, ali ugodno, okus u cijelini malo podsjeća na bućino ulje ali blaži i finiji.
• Ulje mi se izrazito sviđa , najviše miris i boja.
• Odličan miris.
• Fino! nešto novo, delikatesno!
• Jako, jako fino!!!!
• Jako mi se sviđa miris, okus boja.
• Odlična gustoča boja i miris. Osjeti se aroma paprike.
• Proizvod mi je jako zanimljiv i prvi dojam je odličan.
• Prvi put čujem da je moguće dobiti ulje od sjemenki paprike, podsjeća na bućino.
• Miris mi se jako sviđa, ali okus mi ne odgovara.
• Jako ugodan miris.
• Ulje je izrazito ukusno, aromatično, ima karakterističan okus na papriku.
• Izuzetno dobrog mirisa i okusa.
• Nešto novo i izrazito kvalitetno.
• Sviđa mi se uzorak po svemu, ugodan miris i okus u pratnji dodatnih sastojaka u ulju, ne izaziva gorčinu u kombinaciji sa kruhom. Jako je fino.
• Proizvod za poželjet.
• Zanimljivo.
• Okus i miris jak, ali odličan i specifičan na papriku.
• Sviđa mi se miris na prženu papriku, a na okus je blago na papriku, nije neugodan.
• Ulje je jako ukusno i aromatično.
• Jako je fino, ima karakterističan okus na paprika.
• Odlično.

Dodatna pitanja koja su ispitanicima postavljena bila su:

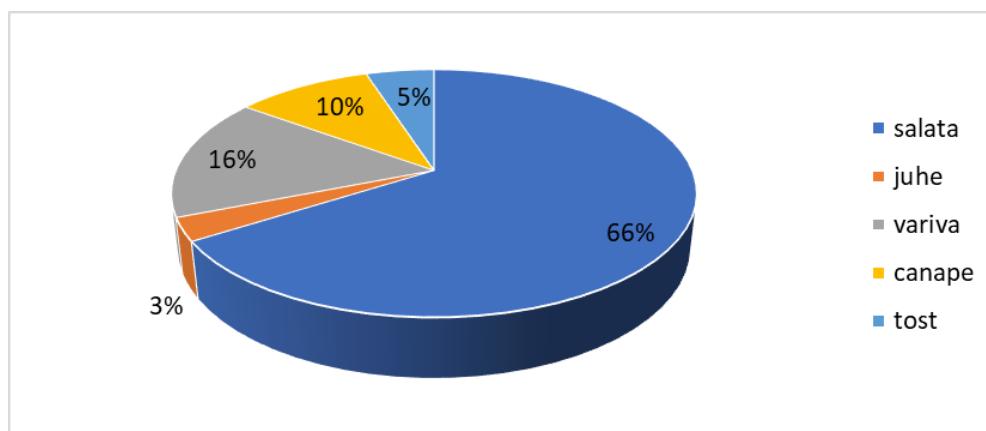
**Pitanje 1: Jeste li imali priliku kušati ulje od sjemenki paprike?**



**Slika 32** Prikaz postotka ispitanika koji su kušali ulje sjemenki paprike

98 % ispitanika nikada nije kušalo ulje sjemenki paprike (**Slika 32**).

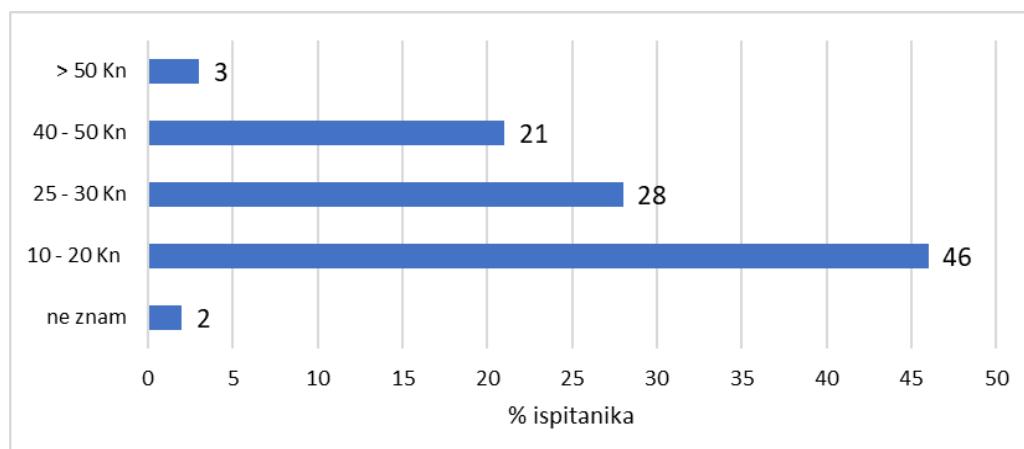
**Pitanje 2: U koliko bi vam ovo ulje bilo dostupno, za što bi ga najviše koristili?**



**Slika 33** Prikaz postotka ispitanika za što bi najviše koristili ulje sjemenki paprike

Ulje sjemenki paprike najveći broj ispitanika koristio bi za salatu (66 %), zatim za variva (16 %), za canape (10 %), za tost (5 %) i na kraju za juhe (3 %) (**Slika 33**).

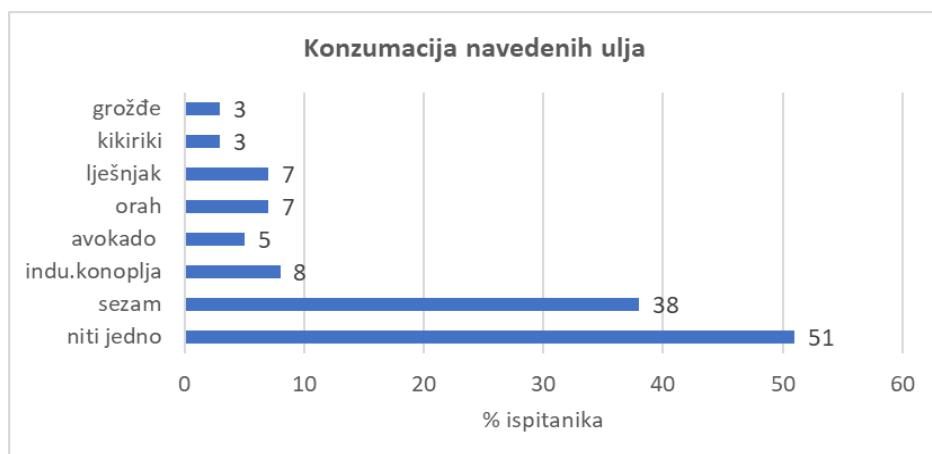
**Pitanje 3: Koliko bi bili spremni platiti za bočicu od 200 mL ovog ulja?**



**Slika 34** Prikaz postotka ispitanika koliko su spremni izdvojiti za bočicu ulja sjemenki paprike

Za bočicu od 200 ml bili bi spremni platiti od 10 - 30 kn, njih 74 % , što ukazuje na to da su ispitanici ovo ulje percipirali kao visoko kvalitetno premium ulje (**Slika 34**).

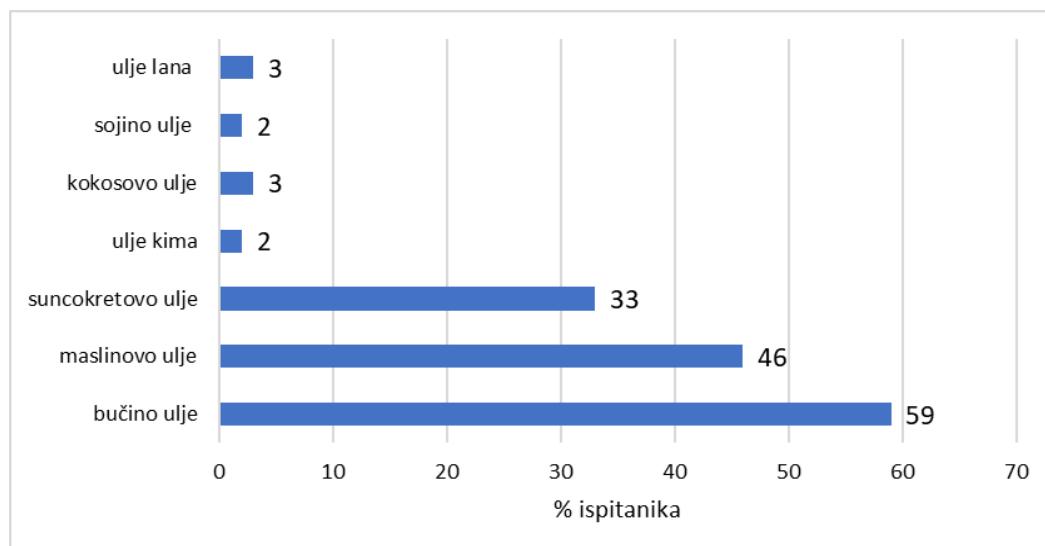
#### Pitanje 4: Koje od navedenih ulja koristite?



**Slika 35** Zastupljenost konzumacije ponuđenih vrsta ulja

Od sličnih visoko cjenovno pozicioniranih ulja najveći broj ispitanika konzumira sezamovo ulje (38), a zatim u manjem broju su oni koji konzumiraju neka druga ulja kao što su konopljino, ulje avokada, lješnjaka, kikirikija te sjemenki grožđa (**Slika 35**).

#### Pitanje 5: Neko drugo ulje? Koje?



**Slika 36** Zastupljenost konzumacije proizvoljnih vrsta ulja

Na upit neka sami navedu vrstu ulja koje najviše konzumiraju kod najvećeg broja ispitanika (59) je to bučino ulje, maslinovo ulje (46) i suncokretovo ulje (33) (**Slika 36**).

#### 4.8.2. Prženje krumpirića

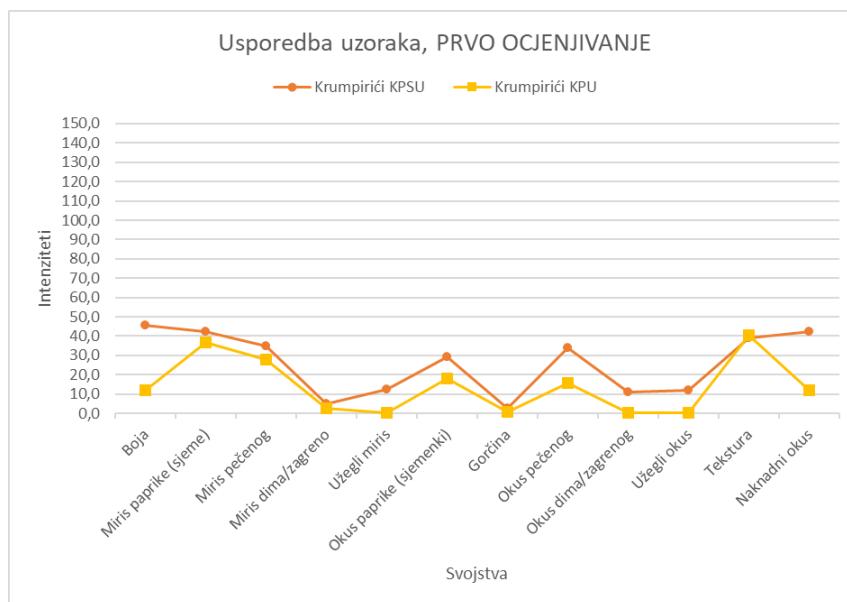
150 g smrznutih krumpirića (Ledo, 1 kg) prženo je u 0,5 L ulja. U jednoj posudi zagrijano je ulje sjemenki paprike sezone 2021. (U2), a u drugoj palmino ulje na 175 °C. Krumpirići su prženi 9 min, ulje je iz uzoraka ocijeđeno preko upijajućeg papira, te je isprženim krumpirićima dodano 0,5 % soli.

**Tablica 30** Deskriptivna statistika svojstava ispitivanih uzoraka ulja izražena prosječnom vrijednosti sva tri ispitivanja, vrijednosti su izražene kao prosječna vrijednost ± standardna devijacija

Svojstva	KPSU	KPU
<b>Boja</b>	<b>36,6±12,9a</b>	<b>19,9±12,8b</b>
Miris paprike (sjeme)	38,8±24,0a	35,0±23,6a
Miris pečenog	27,4±22,1a	29,2±21,5a
Miris dima/zagoreno	4,0±5,4a	1,7±2,4a
Užegli miris	13,1±23,5a	0,2±0,2a
Okus paprike (sjemenki)	26,9±24,7a	24,6±22,2a
Gorčina	1,8±3,3a	0,8±1,5a
Okus pečenog	22,2±22,0a	19,0±18,4a
Okus dima/zagorenog	6,0±12,0a	0,7±1,2a
Užegli okus	10,5±19,1a	0,6±1,5a
Tekstura	40,7±16,5a	36,2±19,0a
<b>Naknadni okus</b>	<b>29,4±24,9a</b>	<b>14,6±22,1b</b>

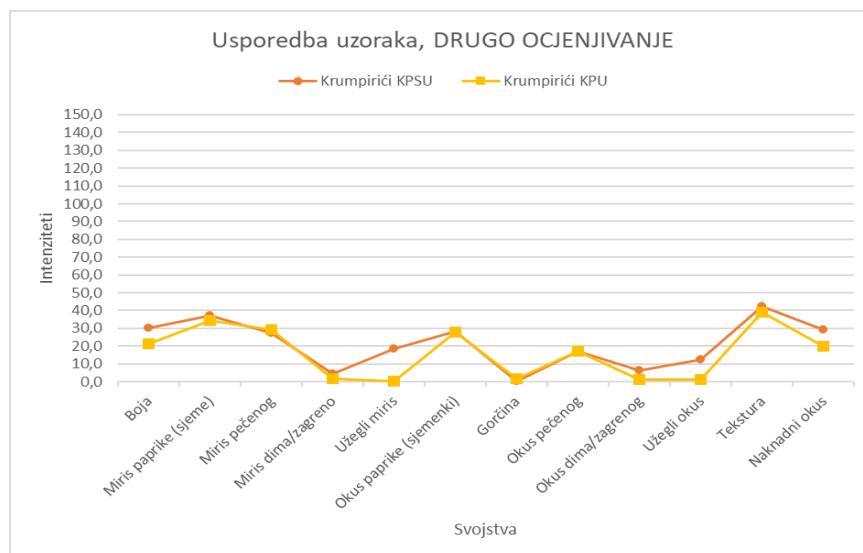
Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije tri ponavljanja; različita slova (a,b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ . Naziv uzorka: **KPSU** – krumpirići prženi u ulju sjemenki paprike, **KPU** – krumpirići prženi u palminom ulju.

U ispitivanju definirano je 12 karakteristika krumpirića prženih u ulju. Od definiranih karakteristika najsvojstvenije prženim krumpirićima su: tekstura, boja, miris paprike, miris pečenog i okus paprike. Prema rezultatima u **Tablici 30** statistički značajna razlika je utvrđena jedino u svojstvu boje i naknadnog okusa ( $p < 0,05$ ). Razlog statistički značajne razlike u boji je bio u tome što ulje sjemenki paprike daje tamniju boju krumpirićima nego palmino ulje. Nadalje, statistički značajna razlika u naknadnom okusu proizlazi iz činjenice da je naknadni okus krumpirića prženih u ulju sjemenki paprike (KPSU) bio je intenzivniji nego onih prženih u palminom ulju (KPU) jer je i samo ulje sjemenki paprike intenzivnijeg okusa i arome od palminog ulja. U ostalim ispitivanim svojstvima nije bilo značajne razlike između prženih krumpirića.



**Slika 37** Usporedba uzoraka KPSU i KPU, prvi krug prženja

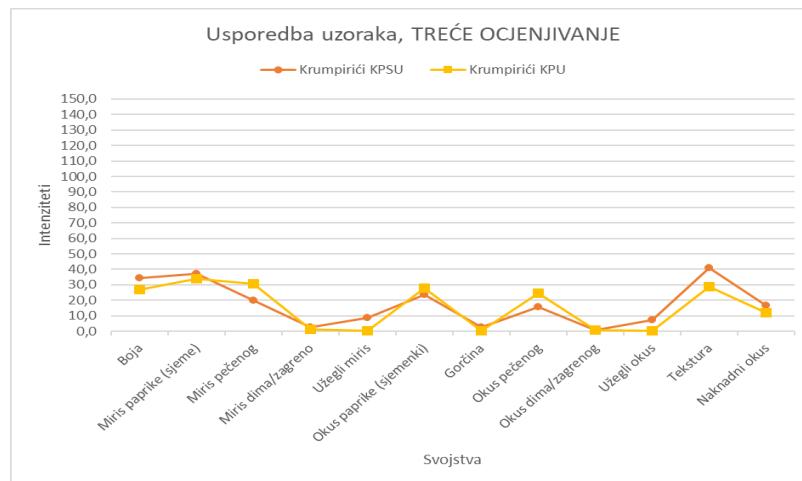
U prvom ispitivanju nije bilo značajnih razlika u ispitivanim parametrima, izuzev nešto veće razlike u boji, između KPSU i KPU jer je ulje sjemenki paprike imalo intenzivniju narančasto žutu boju koja utječe i na intenzitet boje prženih krumpirića KPSU. Miris oba uzorka krumpirića bio je blag, bez mirisa za zagorjelo i užeglo. Okus je bio također blag, bez zagorenih aroma, gorčine i užeglosti. Nije bilo uočljive razlike u teksturi krumpirića. Razlika je bila značajna u naknadnom okusu KPSU jer je uzorak imao intenzivniji naknadni okus i jaču aromu obzirom da je i ulje sjemenki paprike aromatičnije od palminog ulja koje je više neutralnog okusa (**Slika 37**).



**Slika 38** Usporedba uzoraka KPSU i KPU, drugi krug prženja

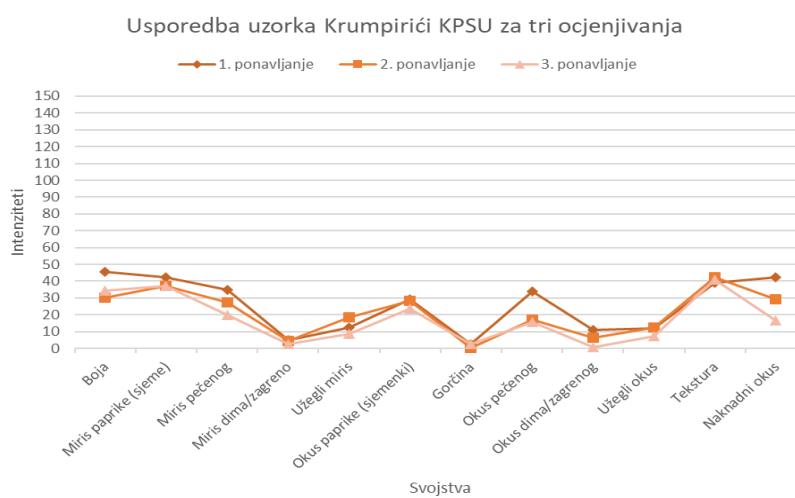
## 4. Rezultati

U drugom ispitivanju nije bilo značajnih razlika u ispitivanim parametrima. Boja krumpirića je bila sličnog intenziteta. Miris uzoraka je bio blag, nije bilo mirisa zagorenog ni užeglog. Okus je bio također blag, ujednačen, bez zagorenih aroma, gorčine i užeglosti, naknadni okus je bio podjednak. Nije bilo uočljive razlike u teksturi krumpirića (**Slika 38**).



**Slika 39** Usporedba uzoraka KPSU i KPU, treći krug prženja

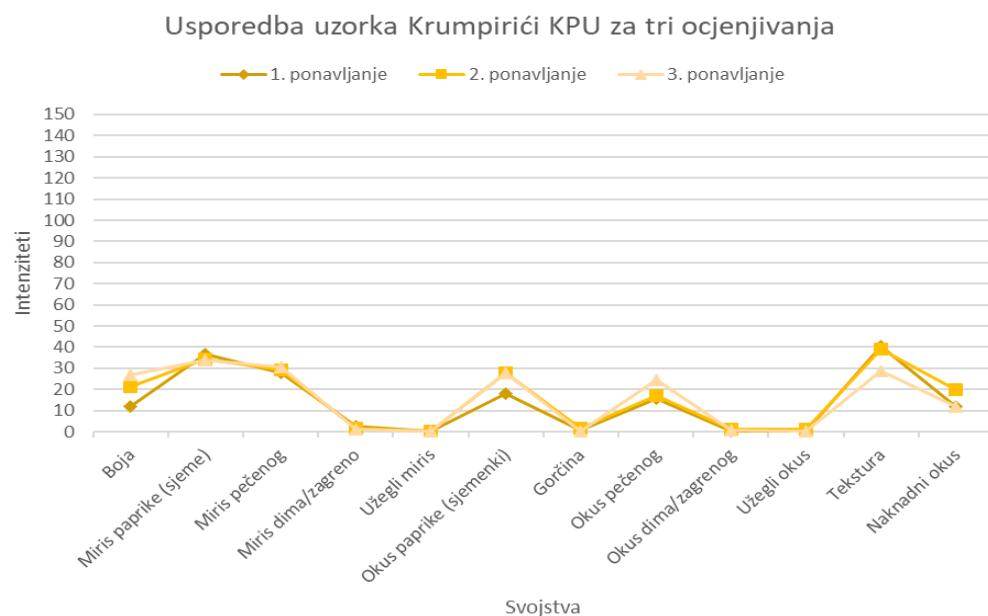
U trećem ispitivanju nije bilo značajnih razlika u ispitivanim parametrima. Boja krumpirića bila je podjednaka, miris blag, bez mirisa zagorenog i užeglog. Okus je bio također blag, ujednačen, bez zagorenih aroma, gorčine i užeglosti, naknadni okus je podjednak. Nije bilo uočljive razlike u teksturi (**Slika 39**). Može se zaključiti da treće korištenje i jednog i drugog ulja nije uzorkovalo negativne senzorske promjene na krumpirićima.



**Slika 40** Usporedba KPSU u tri kruga prženja

**Slika 40** pokazuje intenzitet ispitivanih svojstava uzoraka KPSU tijekom tri intervala ocjenjivanja (tri kruga prženja). Kao što je vidljivo nije bilo značajnih razlika između ponavljanja, osobito nisu prisutna negativna svojstva vezana uz zagorenost ili užeglost. Okus pečenog je bio nešto jači na početku, a kasnije je ocjenjen nešto slabije, ali promjene nisu značajne.

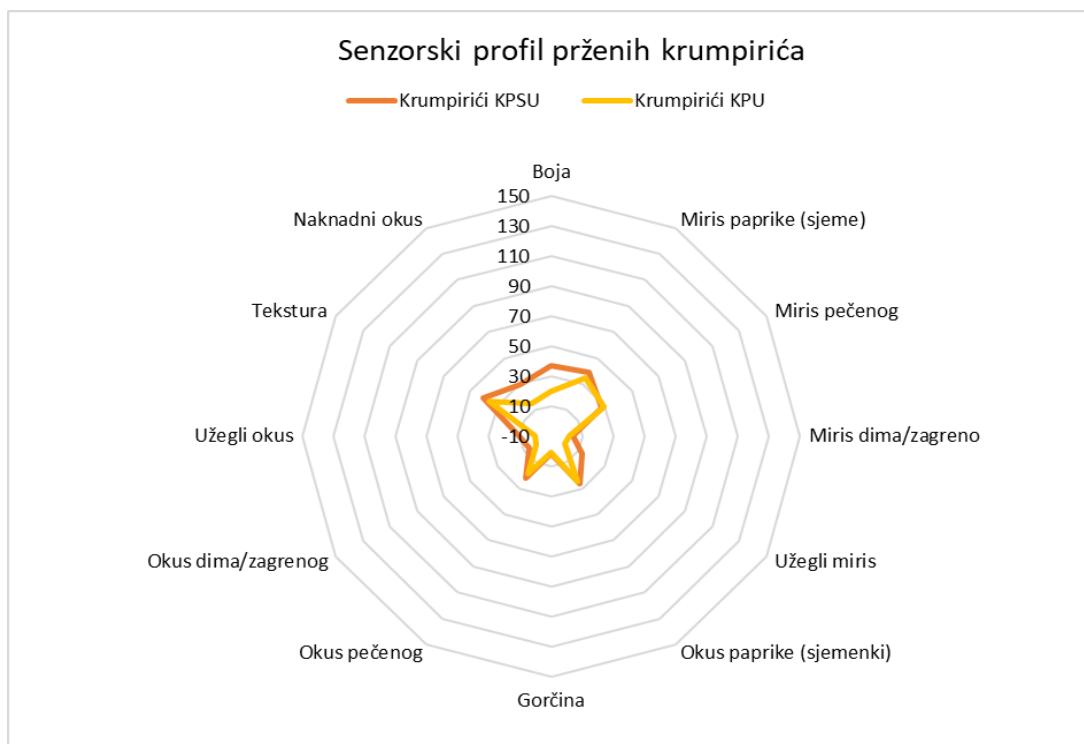
Dobiveni rezultati ukazuju da je ulje sjemenki paprike tijekom tri intervala prženja krumpirića zadržalo svoju senzorsku kvalitetu. Proces prženja nije utjecao na pojavu negativnih senzorskih svojstava poput zagorenog ili užeglog na krumpirićima KPSU.



**Slika 41** Usporedba KPU u tri ocjenjivanja u tri kruga prženja

**Slika 41** pokazuje intenzitet ispitivanih svojstava uzoraka KPU tijekom tri intervala ocjenjivanja. Kao što je vidljivo uzorci su imali gotovo identične intenzitete svojstava tijekom tri intervala ponavljanja.

Palmino ulje je tijekom tri intervala prženja krumpirića zadržalo svoju senzorsku kvalitetu. Proces prženja nije utjecao na pojavu negativnih senzorskih svojstava poput zagorenog ili užeglog na krumpirićim KPU.



**Slika 42** Senzorski profil uzorka KPSU i KPU

Iz **Slike 42** vidi se da su krumpirići prženi u ulju sjemenki paprike (KPSU) poprimili blagu crvenkasto-narančastu boju. Miris paprike i pečenog je blago prisutan, nema mirisa užeglog ili zagorenog. Krumpirići imaju blagi okus paprike i pečenog, nema gorčine, zagorenog ili užeglog okusa. Tekstura krumpirića je mekana i gnjecava. Naknadni okus je slabog intenziteta, ali značajno jači nego kod krumpirića prženih u palminom ulju (KPU). Eventualan blagi miris i okus paprike u ovom uzorku je prenesen kroz atmosferu tijekom prženja.

Krumpirići prženi u palminom ulju (KPU) imaju svoju standardnu bijedo-žutu boju. Miris pečenog je blago prisutan, nema mirisa užeglog ili zagorenog. Krumpirići imaju blagi okus pečenog, nema gorčine, zagorenog ili užeglog okusa. Tekstura krumpirića je mekana i gnjecava. Naknadni okus je slabog intenziteta.

#### 4.8.3. Umaci

Za Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) i Umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2) kreirano je 18 karakteristika senzorskog profila.

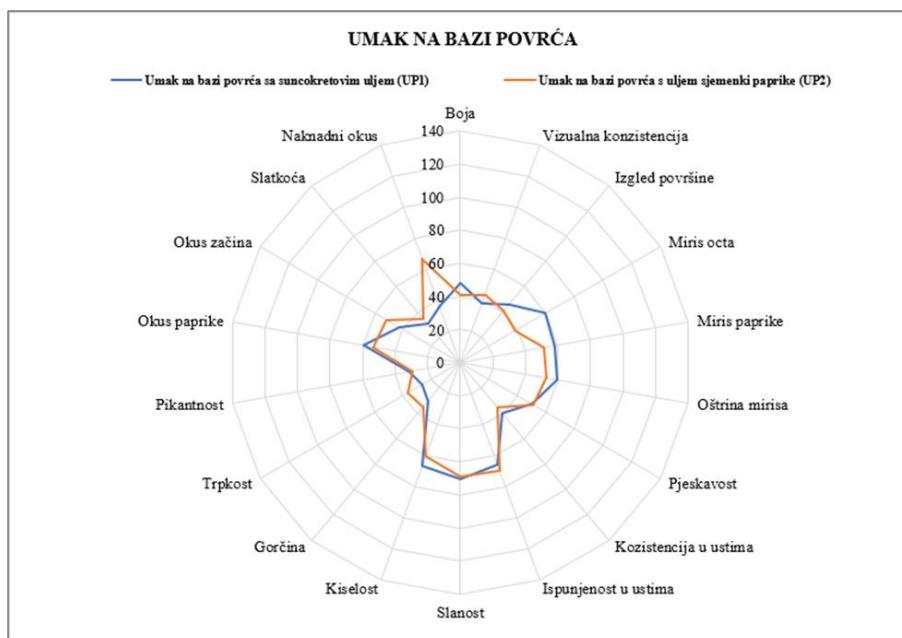
## 4. Rezultati

**Tablica 31** Deskriptivna statistika svojstava ispitivanih uzoraka Umaka na bazi povrća (UP1 i UP2)

Svojstva	Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1)	Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2)
Boja	45,4±26,5a	39,5±13,0a
Vizualna konzistencija	36,3±17,4a	41,4±23,1a
Izgled površine	42,9±24,5a	38,8±19,4a
<b>Miris octa</b>	<b>56,0±18a</b>	<b>37,9±15,8b</b>
Miris paprike	54,5±16,6a	49,8±21,4a
OštRNA mirisa	56,5±33,0a	50,4±35,5a
Pjeskavost	46,9±31,9a	51,5±38,5a
Konzistencija u ustima	37,7±18,8a	33,4±18,2a
IspunjenoST u ustima	60,8±39,2a	66,2±37,1a
Slanost	66,2±21,6a	65,3±24,3a
Kiselost	64,0±18,7a	58,0±24,5a
Gorčina	29,3±14,3a	33,4±24,4a
Trpkost	25,7±11,1a	35,5±24,1a
Pikantnost	30,3±19,3a	29,3±18,3a
Okus paprike	56,7±19,7a	51,3±17,5a
Okus začina	40,6±25,9a	49,8±27,0a
Slatkoča	29,8±11,5a	34,3±11,8a
<b>Naknadni okus</b>	<b>34,7±35,4a</b>	<b>63,6±31,8b</b>

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost ± st. devijacije dva ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku p < 0,05.

Senzorski profil uzorka, svojstva i intenziteti navedeni su u **Tablici 31**. Između uzorka je utvrđena statistički značajna razlika jedino u svojstvu miris octa i naknadni okus (p < 0,05). U ostalim svojstvima nije utvrđena statistički značajna razlika.



**Slika 43** Deskriptivni senzorski profil uzorka Umaka na bazi povrća

Senzorski profil umaka prikazan je **Slikom 43**. Uzorci su ujednačene narančaste boje, vizualna konzistencija je glatka, a površina je sjajna. Uzorci se razlikuju u svojstvu miris octa, jače je izražen u uzorku Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) od uzorka Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2). Miris paprike je blag, miris je pomalo oštar. Pjeskavost uzorka je podjednaka, srednjeg intenziteta. Konzistencija uzorka je mekana, oba uzorka podjednako ispunjavaju usta i polako se tope. Slanost i kiselost uzorka su srednjeg intenziteta, gorčina uzorka je blaga, kao i trpkost i pikantnost. Okus paprike je uočljiv, ali blag, okus začina je uočljiv, ali slabog intenziteta, slatkoča je slaba, naknadni okus je blag do umjeren. Naknadni okus uzorka Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) je intenzivniji i dulje se zadržava vjerojatno zbog doprinosa ulja sjemenki paprike.

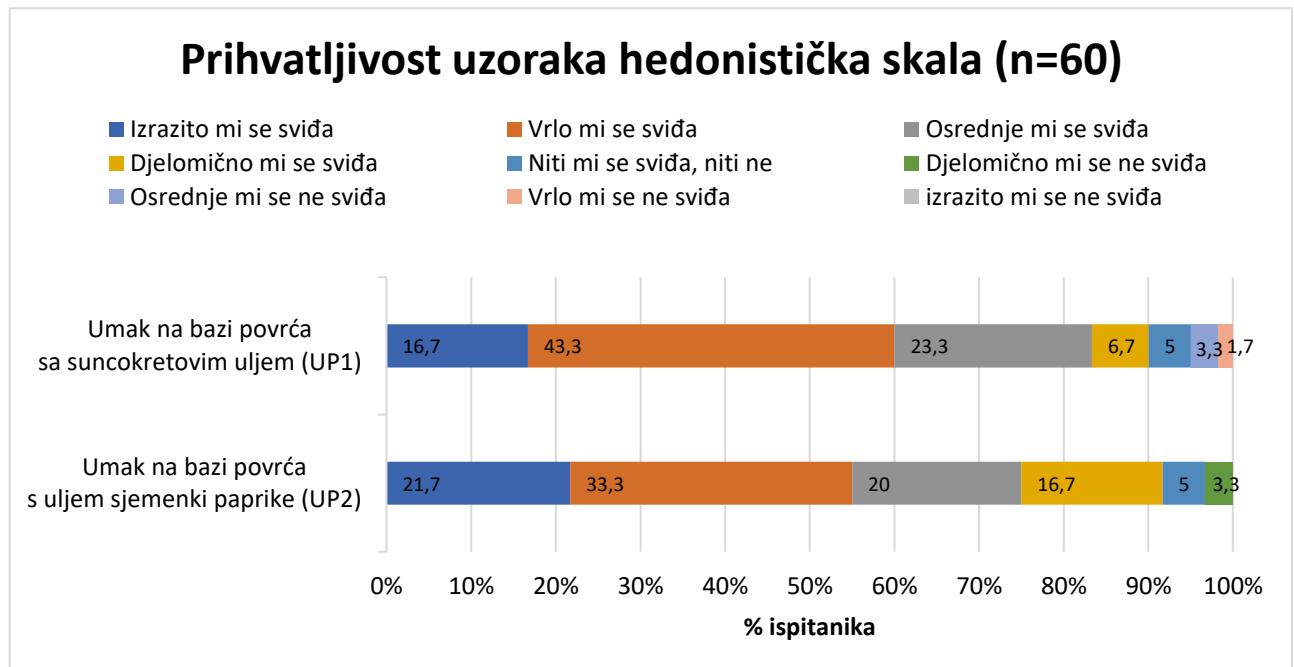
U svrhu ispitivanja prihvatljivosti Umaka na bazi povrća UP1 i UP2 od strane potrošača ispitivan je ukupni dojam za proizvod, te su vrijednosti za oba umaka prikazane u **Tablici 32**.

**Tablica 32** Ocjene za ukupni dojam

Uzorak	Umak na bazi povrća sa uljem suncokretovim uljem (UP1)	Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2)
Prosječna ocjena	7,4±1,5a	7,4±1,3a

Vrijednosti u tablici predstavljaju srednju vrijednost  $\pm$  st. devijacije dva ponavljanja; različita slova (a, b) u istom redu ukazuju na statistički značajnu razliku  $p < 0,05$ .

Prema skali od 9-izrazito mi se sviđa do 1-izrazito mi se ne sviđa, izražene prosječnom vrijednosti i standardnom devijacijom.



**Slika 44** Distribucija ocjena za ocjenu prihvativosti uzoraka

Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike dobio je najveći postotak ocjene „izrazito mi se sviđa“ dok je umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem dobio najveći postotak ocjene „vrlo mi se sviđa“ (**Slika 44**). Zbog toga ipak je manja prednost u prihvativosti na strani umaka sa uljem sjemenki paprike (UP2) iako je prosječna ocjena pokazala da ne postoji statistički značajna razlika niti u jednom svojstvu, osim u svojstvu boje (**Tablica 33**).

**Tablica 33** Prosječne ocjene umaka

Senzorska svojstva	UP1	UP2
Boja	<b>4,3±0,7a</b>	<b>3,9±0,8b</b>
Miris	4,0±0,7a	3,8±0,6a
Okus	4,0±0,8a	3,7±0,9a
Konzistencija	3,9±0,8a	3,9±0,9a
Naknadni okus	3,9±0,8a	3,7±0,8a

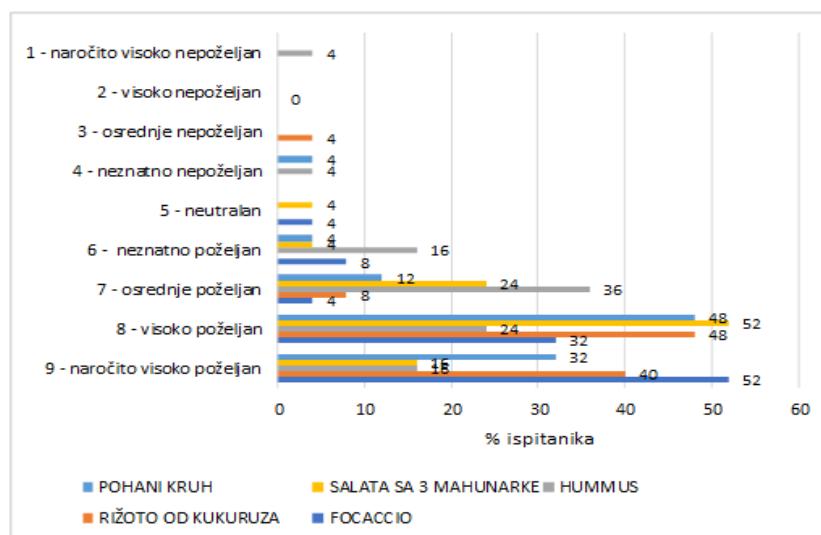
Statistički značajna razlika p < 0,05

Svojstva boje, mirisa, okusa, konzistencije i naknadnog okusa ispitivana su na skali 1 do 5 (1-izrazito mi se ne sviđa do 5-izrazito mi se sviđa). Utvrđeno je da u svojstvu boje postoji statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ). Uzorak Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) ima najbolje ocjenjenu boju, značajno bolju od uzorka Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2). U prihvatljivosti ostalih ispitivanih senzorskih svojstava nije utvrđena značajna razlika (Tablica 33).

#### 4.8.4. Kulinarski prototipovi

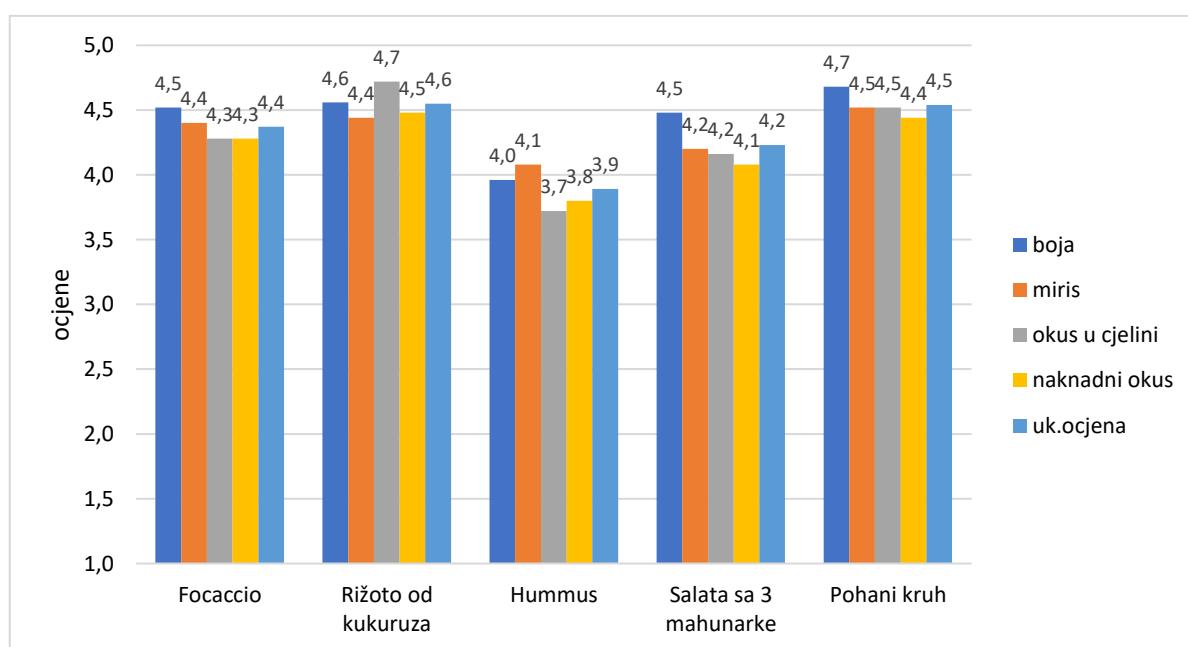
Po svim parametrima kvalitete su najbolje ocjenjeni Focaccio, Rižoto od kukuruza i Pohani kruh. Salata s 3 mahunarke je nešto lošije ocijenjena u senzorskim svojstvima što se reflektira i na ocjenu ukupne prihvatljivosti, a najlošije je ocjenjen Hummus. Potrošači ocjenjuju Focaccio (8,2); Rižoto od kukuruza (8,1); Pohani kruh (8,0) i Salatu sa 3 mahunarke (7,7) s ocjenom „visoko poželjan“, dok Hummus (7,0) ocjenjuju kao „osrednje poželjnim“ na hedonističkoj skali po Peryamu (Slika 45).

Što se tiče usporedbe jela pripremljenih s uljem sjemenki paprike i istih jela pripremljenih s običnim uljem, ispitanici su se izjasnili da su sva jela bolja kada su pripremljena s uljem sjemenki paprike. Ova usporedba je rađena bez fizičke usporedbe jela, samo temeljem odgovora u upitniku.



**Slika 45** Distribucija ocjena za ukupni dojam izražena u % ispitanika

Prema distribuciji ocjena (Slika 45) više od 84 % ispitanika ocijenio je Focaccio kao naročito visoko poželjno i visoko poželjno jelo, Rižoto od kukuruza i Pohani kruh više od 80 % ispitanika ocijenio je također kao naročito visoko poželjna i visoko poželjna jela.



**Slika 46** Prosjek ocjena pojedinih senzorskih parametara

Prema parametrima boje, mirisa, okusa u cjelini, naknadnog okusa i ukupne ocjene na **Slici 46** vidi se da najnižu ukupnu ocjenu (3,9) je imao Humus, dok su ostala jela imala ukupne ocjene od 4,2 do 4,6 na skali do 5.

Komentari ispitanika:

<b>Focaccio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Puno masnoće kada se jede rukama, ali okus i izgled (boja) su odlični;</li> <li>-Jako fino, hrskavo;</li> <li>-Oduševljena sam focacciom;</li> <li>-Ulje sjemenki paprike može parirati maslinovom ulju u okusu i mirisu koji daje jednako visokokvalitetno kao i maslinovo ulje;</li> <li>-Jelo mi se sviđa, ne osjetim razliku u odnosu na isto s običnim uljem, jedina primjedba je malo previše masnoće po mom okusu;</li> <li>-U mirisu se osjeća masna komponenta, malo preslano - slanoća nije ravnomjerno raspoređena;</li> <li>-Nije premasno;</li> <li>-Ne primjećujem okus ulja paprike;</li> <li>-Fantastičan focaccio, nikad ukusniji nisam probala;</li> <li>-Jako fino;</li> <li>-Preslano mi je, dobro, ali manje soli.</li> </ul>
<b>Rižoto od kukuruza</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Kremasti okus, boja odlična;</li> <li>-Jako fino, kremasto;</li> <li>-Sviđa mi se rižoto;</li> <li>-Najbolje što sam jela do sad;</li> <li>-Jelo mi se jako sviđa, ne osjećam znatno različiti okus u odnosu na jelo pripremljeno</li> </ul>

## 4. Rezultati

	<p>konvencionalnim uljem (samo na početku, prvi zalogaj mi je imao lagani miris na sjemenke paprike);</p> <p>-Kremasto, dominira karakterističan okus kukuruza. min. gorčina u okusu;</p> <p>-Ne odgovara mi slatkasti okus;</p> <p>-Najbolji rižoto do sada.</p>
<b>Hummus</b>	<p>-Ostaje masnoća na tanjuru, preferiram tamniju boju, okus mi ne odgovara, ali s kruhom se može konzumirati;</p> <p>-Dodala bi još malo pržene sjemenke sezama;</p> <p>-Sviđa mi se ovakav humus, no miris mi je nešto izraženiji nego kod prijašnjih jela, a to mi je lagano strani miris pa dajem slabiju ocjenu;</p> <p>-Kiselina je predominantna u okusu, utjecaj ulja na okus ne primjećujem;</p> <p>-Humus mi ne odgovara, ali je ulje super;</p> <p>-Ne jedem baš humus, pa ne mogu ocijeniti da li je bolje ili lošije;</p> <p>-Užegao okus;</p> <p>-Malo bi trebalo biti više začinjen bilo uljem bilo nekim začinom.</p>
<b>Salata sa 3 mahunarke</b>	<p>-Ulje pliva zajedno sa octom, nije sjedinjeno, već se odvaja u salati, nije lijepo za vidjeti;</p> <p>-Fino, aromatično;</p> <p>-Ovo ulje daje dodatnu kvalitetu jelu;</p> <p>-Salata mi se jako sviđa, u njemu uopće ne osjetim razliku s obzirom na uobičajeno korišteno ulje;</p> <p>-Ja bih stavila više ulja, bilo bi još bolje;</p> <p>-Odlična salata ili obrok sam za sebe.</p>
<b>Pohani kruh</b>	<p>-Ostaje dosta masnoće, ne primjećuje se razlika od drugih ulja;</p> <p>-Sviđa mi se, još bi dodala malo kurkume;</p> <p>-Izvrstan;</p> <p>-Ne osjetim razliku u odnosu na uobičajeno ulje koje koristim za pohanje kruha, jako mi se sviđa;</p> <p>-Posebno dobro;</p> <p>-Nisam uopće osjetila novo ulje u okusu;</p> <p>-Fino je, zapravo kao u svim uzorcima osjeti se malo pikantno, ali pikantnost je vrlo diskretna;</p> <p>-Sve je u redu i ne treba ništa dodati, jako ukusan pohani kruh;</p> <p>-Kruh mi je premastan previše masti za moj ukus.</p>

Komentar nije bio obavezan tako da nisu svi ispitanici napisali svoje dodatne impresije za uzorak.

## **5. RASPRAVA**

## 5.1. Fizikalno-kemijske analize i sastav masnih kiselina ulja

Prosječno iskorištenje prešanja sjemenki paprike obiju sezona bilo je 83 % (**Tablica 15**). Obzirom da je hladno prešanje provedeno pod istim uvjetima kod sjemenki paprike sezone 2020. i sezone 2021. vrijednost iskorištenja bila je u korelaciji sa udjelom ulja u sjemenkama. Sjemenke paprike sezone 2020. imale su manji udio ulja (24,22 %) pa samim time i iskorištenje hladnog prešanja bilo je manje (72%) dok je kod sjemenki paprike sezone 2021., udio ulja bio od 25,56 % do 27,00 %, te je i iskorištenje hladnog prešanja bilo više (80-97 %).

Rezultati u **Tablici 16** pokazali su da su u ulju sjemenki paprike u oba uzorka, najzastupljenije nezasićene masne kiseline (U1:81,23 g/100 g; U2:81,62 g/100 g), od kojih prevladavaju polinezasićene masne kiseline (U2:71,25 g/100 g; U1:72,02 g/100 g). Mononezasićene masne kiseline su zastupljene u manjoj količini (U1:9,21 g/100 g; U2:10,36 g/100 g), ali je udio tih masnih kiselina statistički značajno viši u uzorku U2 ( $p < 0,05$ ). Zasićene masne kiseline zastupljene su u količini (U2:14,04 g/100 g; U1:14,47 g/100 g), što je statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ). Rezultati analiza pokazali su da prema sastavu masnih kiselina u ulju sjemenki paprike obiju sezona, prevladava linolna kiselina C18:2 (U2:74,30 %; U1:74,99 %), slijedi palmitinska kiselina C16:0 (U2:11,07 %; U1:11,20 %), oleinska kiselina C18:1 (U2:9,18 %; U2:10,32 %), pa stearinska kiselina C18:0 (U2:2,62 %; U1:2,91 %). U uzorku ulja (U1), statistički je značajno više stearinske, linolne i arahidonske masne kiseline, a oleinske u uzorku ulja (U2) ( $p < 0,05$ ).

Ovi rezultati u korelaciji su sa preliminarnim istraživanjem Cvetković i sur. (2020) rađenom na ulju sjemenki paprike sorti *Podravke* i *Slavonke*. Prema spomenutom istraživanju u ulju sjemenki paprike dobivenom hladnim prešanjem sadržaj palmitinske kiseline (C16:0) je bio 10,84 %-10,89 %, stearinske kiseline (C18:0): (2,97 %-3,37 %), linolne kiseline (C18:2): (75,37 %-77,69 %), te oleinske kiseline (C18:1): (8,43 %-10,41 %). Uspoređivano je ulje sjemenki paprike dobiveno hladnim prešanjem i superkritičnom CO<sub>2</sub> ekstrakcijom i utvrđeno da je u ulju dobivenom hladnim prešanjem prisutan viši sadržaj linolne kiseline (C18:2): 75,37 %-77,69 % nego u ulju dobivenom ekstrakcijom superkritičnim CO<sub>2</sub> ( 74,01 %-76,01 %). U dalnjem tekstu uspoređivati će se vrijednosti sadržaja ostalih masnih kiselina iz rada Cvetković i sur. (2020) koje se odnose na ulje sjemenki paprike dobiveno postupkom hladnog prešanja obzirom da je i ulje u ovom istraživanju dobiveno istim postupkom.

Već ranije je utvrđeno da veće razlike između sorti *Slavonke* i *Podravke* nema. Brojna ranija istraživanja potvrdila su da je linolna kiselina (C18:2) najzastupljenija masna kiselina u ulju sjemenki paprike i da se njen sadržaj bez obzira na sortiment i postupak dobivanja kreće od 69,5 % do 77,7 % (Cvetković i sur., 2022). U **Tablici 1** prikazan je sastav masnih kiselina nekih najčešće korištenih biljnih ulja dobivenih od uljarica (skupina biljaka koja se uzgaja u prvom redu radi dobivanja ulja) u svakodnevnoj prehrani. Ako uspoređujemo sastav masnih kiselina u ulju sjemenki paprike iz ovog istraživanja (**Tablica 16**) i sastav masnih kiselina u prikazanim uljima (**Tablica 1**), onda možemo utvrditi da je ulje sjemenki paprike posebno u tome što je imalo najveći sadržaj linolne kiseline (U2:74,30 % do U1:74,99 %), koji je viši od suncokretovog ulja (48,3 %-74,0 %) i od sojinog ulja (48,0 %-59,0 %), te daleko niži sadržaj oleinske kiseline (U1:9,18; U2:10,32 %) u odnosu na prikazana druga ulja, osobito u odnosu na DMU (djevičansko maslinovo ulje) koje inače prednjači u sadržaju oleinske kiseline (55,0 %-83,0 %).

Pregled sastava masnih kiselina grupe ulja iz sjemenki povrća, voća i začina nalazi se u **Tablici 2**. Čak i u ovoj skupini ulja, ulje sjemenki paprike prednjači u količini linolne kiseline i po sastavu je sličnije toj grupi ulja (iz sjemenki povrća, voća i začina), nego uljima koje se dobivaju od uljarica (**Tablica 1**).

Zbog visokog sadržaja linolne kiseline (18:2) u radu Embaby i Mokhtar (2011) ističe se njegova kulinarska primjena. Nadalje, sadržaj nezasićenih masnih kiselina (84,23 %) ima pozitivan utjecaj na zdravlje jer smanjuje razinu kolesterola (Azabou i sur., 2017). Prema regulativama EU broj 1924/2006 (WEB 11) i 432/2012 (WEB 12), dozvoljene su prehrambene i zdravstvene tvrdnje za proizvode koji sadrže određeni udio linolne kiseline (C18:2) u svom sastavu. Zamjena 10 g zasićenih masnih kiselina na dnevnoj razini sa polinezasićenim masnim kiselinama tj. linolnom kiselinom (C18:2) može doprinijeti održavanju normalne razine kolesterola u krvi (Konscek i sur., 2017). Dopuštena zdravstvena izjava za ovaj slučaj glasila bi: „*Zamjena zasićenih masti u prehrani nezasićenim mastima doprinosi održavanju normalne razine kolesterola u krvi (jednostruko nezasićene i višestruko nezasićene masne kiseline su nezasićena mast)*“ prema Uredbi komisije (EU) br. 432/2012 (WEB 12). Jednako tako ukoliko ulje sadrži više od 70 % nezasićenih masnih kiselina mogla bi se navesti prehrambena tvrdnja „*bogato nezasićenim masnim kiselinama*“, u skladu s uvjetima utvrđenima u Prilogu Uredbe (EZ) br.1924/2006 (WEB 11).

Rezultat slobodnih masnih kiselina prema **Tablici 16** bio je (U1:0,22 %; U2:0,24 %), premda nije zabilježena statistička značajnost, kao niti u gustoći i indeksu refrakcije (u oba uzorka ulja bila je 0,92 g/mL, indeks refrakcije na 20°C bio je 1,48). Statistički značajna razlika je utvrđena kod udjela nesaponificirajuće tvari (U1:1,02 g/100 g; U2:1,12 g/100 g) i saponifikacijskog broja (U2:188,83 mg KOH/g; U1:199,70 mg KOH/g) ( $p < 0,05$ ). Rezultat analize peroksidnog broja je (U1:2,20 mmol O<sub>2</sub>/kg; U2:2,24 mmol O<sub>2</sub>/kg), jodnog broja (U1:133,06 gl<sub>2</sub>/100 g; U2:137,87 gl<sub>2</sub>/100 g) i netopivih nečistoća 0,01 % u oba uzorka ulja sjemenki paprike, pokazuje da nema statistički značajne razlike.

Prema Pravilniku NN 11/2019 (WEB 8) dopuštena vrijednost za peroksidni broj je max. 7,0 mmol O<sub>2</sub>/kg hladno prešanog ulja. Prema **Tablici 16** peroksidni broj u U1 bio je 2,20 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja, dok je u U2 to 2,24 mmol O<sub>2</sub>/kg ulja. Dobivene vrijednosti odgovaraju zahtjevima Pravilnika (WEB 8) za hladno prešana ulja. Peroksidni broj indikator je kvalitete i svježine ulja, ali ukazuje i na postupak izdvajanja ulja. Što je postupak dobivanja ulja brži i na nižim temperaturama, vrijednost peroksidnog broja je niža. Može se zaključiti, da je postupak hladnog prešanja sjemenki paprike radi dobivanja ulja je prihvativ, jer daje ulje dobre kvalitete. U prilog ovoj pretpostavci idu i rezultati peroksidnog broja dobiveni u radu Ma i sur. (2019) u ulju sjemenki paprike dobivenom različitim postupcima ekstrakcije. Peroksidni broj kao najčešći pokazatelj oksidacije ulja bio je najviši u uzorku ulja dobivenom pomoću otapala (n-heksana) i njegova vrijednost bila je 1,77 mmol O<sub>2</sub>/kg. To se može tumačiti vremenom trajanja ovakve ekstrakcije uslijed čega je očito došlo do ubrzane hidrolize i oksidacije ulja. Ma i sur. (2019) su dokazali da je najnižu vrijednost peroksidnog broja imao uzorak ulja dobiven hladnim prešanjem (1,47 mmol O<sub>2</sub>/kg) pri čemu je ovaj uzorak imao i najviši sadržaj γ-tokoferola, čime su bile usporene oksidativne promjene u samom uzorku. U radu Chouaibi i sur. (2019) peroksidni broj u ulju sjemenki paprike kretao se od 3,56 mekv O<sub>2</sub>/kg do 9,69 mekv O<sub>2</sub>/kg ulja ovisno o postupku dobivanja ulja. Isto istraživanje pokazalo je da peroksidni broj ovisi o postupku dobivanja ulja i najviši peroksidni broj imalo je ulje dobiveno ekstrakcijom Soxhletom (9,69 mekv O<sub>2</sub>/kg ulja), a najnižu vrijednost imalo je ulje dobiveno ekstrakcijom superkritičnim CO<sub>2</sub> (3,56 mekv O<sub>2</sub>/kg ulja).

Slobodne masne kiseline za hladno prešana ulja (WEB 8) smiju biti max. 2 %, a u ulju sjemenki paprike prema **Tablici 16** analizirane su u U1:0,22 %, a u U2:0,24 % što je u skladu sa zahtjevima (WEB 8). U istraživanju Chouaibi i sur. (2019) sadržaj

slobodnih masnih kiselina bio je najniži u ulju sjemenki paprike dobivenom hladnim prešanjem 0,6 %, a najviši u ulju sjemenki paprike dobivenim ekstrakcijom Soxletom 2,42 %. Ovi rezultati ukazuju na utjecaj postupka dobivanja ulja na njegovu kvalitetu. Indeks refrakcije na 20 °C prema **Tablici 16** bio je 1,48 u ulju sjemenki paprike obje sezone, kao i gustoća koja je imala jednaku vrijednost od 0,92 g/mL za oba uzorka. To je u korelaciji sa vrijednostima indeksa refrakcije i gustoće u ulju sjemenki paprike dobivenim hladnim prešanjem u istraživanju Chouaibi i sur. (2019). Jodni broj prema **Tablici 16** bio je 133,06 g I<sub>2</sub>/100 g u U1 i 137,87 g I<sub>2</sub>/100 g u U2, dok je u prijašnjim istraživanjima jodni broj u ulju sjemenki paprike dobivenom hladnim prešanjem bio 142,52 g I<sub>2</sub>/100 g (Chouaibi i sur., 2019), dok je u radu Azabou i sur. (2017) vrijednost jodnog broja bila 168 g I<sub>2</sub>/100 g. Saponifikacijski broj prema **Tablici 16** je bio je 188,83 mg KOH/g u U2 i statistički značajno više u U1:199,7 mg KOH/g, što je u korelaciji sa literaturnim vrijednostima: 196,38 mg KOH/g (Chouaibi i sur., 2019) i 201 mg KOH/g, (Azabou i sur., 2017). Visoka vrijednost saponifikacijskog broja sugerira na potencijal korištenja ulja sjemenki paprike u izradi tekućih sapuna, šampona i krema za cipele (Chouaibi i sur., 2019). Sadržaj netopivih nečistoća u ulju sjemenki paprike U1 i U2 iznosi 0,01 %, što odgovara zahtjevima Pravilnika (WEB 8) od max. 0,05 % dozvoljenih netopivih nečistoća u hladno prešanom ulju.

## 5.2. Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga ulja

Sadržaj ukupnih polifenola prema **Tablici 17** u U1 bio je 13,33 mgGAE/100 g, a u U2 11,83 mgGAE/100 g. U sadržaju polifenola ne postoji statistički značajna razlika između uzoraka iz dviju sezona.

U oba uzorka ulja (U1, U2) dokazan je γ-tokoferol kao jedini oblik vitamina E. Statistički značajno više γ-tokoferola i sadržaja vitamina E, dokazano je u uzorku ulja U2 (sezona 2021.), u uzorku U1 sadržaj γ-tokoferola je 53,53 mg/100 g, a u uzorku U2 sadržaj je 57,44 mg/100 g, dok je sadržaj vitamina E je 5,35 mg/100 g u uzorku U1, a 5,74 mg/100 g u uzorku U2.

Prema **Tablici 17** sadržaj ukupnih sterola u ulju sjemenki paprike bio je U1 (602,67 mg/100 g), a u ulju U2 (591,50 mg/100 g). Između uzoraka dviju sezona postoji statistički značajna razlika u sadržaju ukupnih sterola ( $p < 0,05$ ). Značajno veći sadržaj je analiziran u uzorku U1 (sezona 2020.) ( $p < 0,05$ ). Najzastupljeniji steroli u ulju sjemenki paprike su β-sitosterol (U1:46,8 %; U2:46,77 %) i u njegovu sadržaju

ne postoji statistički značajna razlika između sezona. Udio δ-5-avenasterola (U1:17,27 %; U2:19,07%) i stigmasterola (U1:8,43 %, U2:8,65 %) bio je viši u uzorku U2 (sezona 2021.), dok je, udio kampesterola (U1:13,97 %; U2:13,56 %) i kolesterola (U1:5,77 %, U2:5,42 %), bio viši u uzorku U1 (sezona 2020.).

Rezultati analiza ukazuju da je od karotenoida u ulju sjemenki paprike najzastupljeniji bio β-karoten, značajno više u uzorku U1 od uzorka U2 (0,51 mg/100 g u uzorku U1 i 0,18 mg/100 g u uzorku U2) ( $p < 0,05$ ). U ulju sjemenki paprike U1 lutein nije dokazan, dok je u uzorku U2 sadržaj luteina bio 0,04 mg/100 g. Sadržaj zeaksantina u U1 bio je 0,16 mg/100 g, a u uzorku U2:0,14 mg/100 g, te ovdje ne postoji statistički značajna razlika između U1 i U2.

Antioksidativna snaga je parametar koji ovisi o vremenu reaktivnosti ( $t_r$ ) i o specifičnoj težini uzorka ( $w_c$ ), te se izračunava prema formuli koja se nalazi u opisu metoda (**Formula 11**). Antioksidativna snaga (AP) u uzorku ulja U1 je bila 101,25 AU, a uzorka U2 je 89,75 AU. Između uzoraka dviju sezona ne postoji statistički značajna razlika u antioksidativnoj snazi (AP). Međutim, utvrđena je statistički značajna razlika u odnosu na vrijeme reaktivnosti ( $t_r$ ) i specifičnu težinu ( $w_c$ ). Uzorak U2 (sezona 2021.) je imao duže vrijeme reaktivnosti 0,47 min, u odnosu na U1 (0,36 min), ali U1 je imao veću specifičnu težinu (9,38 mg/mL) od U2 (7,78 mg/mL).

Ovim istraživanjem je potvrđeno da je ulje sjemenki paprike izvor γ-tokoferola, najzastupljenijeg oblika vitamina E, dok ostali tokoferoli nisu utvrđeni (**Tablica 17**).

Studije pokazuju da γ-tokoferol ima važnu ulogu u ljudskom zdravlju i da djeluje sinergijski sa α-tokoferolom, te da je γ-tokoferol efikasniji u očuvanju hrane od lipolitičkog kvarenja od α-tokoferola jer ima pozitivan efekt na stabilizaciju masti (Wagner i sur., 2004). Neke studije dokazale su da γ-tokoferol prelazi u α-tokoferol u organizmu (Emmel i sur., 1959; Elmadfa i sur., 1989; Goh i sur., 1992). U istraživanju Helzlsouer i sur. (2000) utvrđeno je da γ-tokoferol pruža veću zaštitu od raka prostate od α-tokoferola i selena. Sato i sur. (2002) istraživali su povezanost razine γ-tokoferola u serumu i raka dojke. γ-tokoferol kao i njegov produkt oksidacije γ-tokoferol kinon imaju kemoterapijski učinak i induciraju apoptozu stanica leukemije i stanica raka dojke (Jones i sur., 2002). Ovi podaci indikacija su da vitamin E, a posebno γ-tokoferol imaju važnu ulogu u prevenciji tumora. Dosadašnje kliničke studije istraživale su vitamin E kao isključivu formu α-tokoferola što objašnjava kontradiktornost u podacima jer je hrana mješavina α, β, γ i δ- tokoferola, te je dokazana povezanost prehrane bogate γ-tokoferolom (badem od orašida ima najviše

$\gamma$ -tokoferola) i posljedica CVD (eng. cardiovascular diseases) (Kushi i sur., 1996; Sabate i sur., 2003).

Sadržaj  $\gamma$ -tokoferola u ulju sjemenki paprike u ovom istraživanju (**Tablica 17**) kretao se od 53,53 mg/100 g ulja U1 do 57,44 mg/100 g U2 ulja, što je niže od sadržaja  $\gamma$ -tokoferola koji je bio utvrđen u ranijem, preliminarnom istraživanju (65,30 mg/100 g ulja - 80,10 mg/100 g ulja) (Cvetković i sur., 2020), dobiveno istom metodom tj. hladnim prešanjem. Razlika u sadržaju  $\gamma$ -tokoferola u ulju sjemenki paprike može se objasniti time što se radi o različitim sezonomama berbe paprike što može utjecati na sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (Konscek i sur., 2017). U istom istraživanju navodi se da način sušenja sjemenki paprike utječe na sadržaj  $\gamma$ -tokoferola, pa je u ulju dobivenom od sjemenki paprike sušenih na suncu dokazan najveći sadržaj  $\gamma$ -tokoferola kroz dvije sezone (2013. i 2014). U sezoni 2013. sadržaj  $\gamma$ -tokoferola u uzorcima ulja dobivenim od sjemenki sušenih u industrijskim uvjetima (vrući zrak, 90-50 °C, 7 sati) bio 59,95 – 65,65 mg/100 g ulja, a u ulju dobivenom od sjemenki paprike sušenih na suncu 83,57 mg/100 g ulja. U sezoni 2014. sadržaj  $\gamma$ -tokoferola u ulju od sjemenki sušenih u industrijskim uvjetima (vrući zrak, 90-50 °C, 7 sati) bio je 57,85-69,99 mg/100 g ulja, a u ulju dobivenom od sjemenki paprike sušenih na suncu 76,10 mg/100 g ulja. Ovi rezultati pokazali su da sadržaj  $\gamma$ -tokoferola ne ovisi samo o tretmanu koji sjemenka prolazi prije ekstrakcije, nego i o samoj sezoni berbe tj. klimatskim faktorima. Općenito, utvrđen sadržaj  $\gamma$ -tokoferola je bio viši u uzorcima sušenim na suncu. Ovi rezultati su uzeti u obzir, pa su u istraživanju Cvetković i sur. (2020), sjemenke paprike sušene stajanjem na zraku, nakon čega su tostirane. U ovom radu, sjemenke paprike (sezona 2020.) su radi zdravstvene ispravnosti isto tako nakon sušenja na zraku tostirane radi sterilizacije, a iz sezone 2021. sušene u laboratorijskom uređaju za sušenje (**Slika 7**). Yilmaz i sur. (2015) navode da postupak tostiranja sjemenki paprike, utječe na smanjeni sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (152,9 mg/100 g ulja) u odnosu na netretirane sjemenke paprike (164,4 mg/100 g ulja), što je potvrđeno i u ovom istraživanju na uzorku iz 2021. (U2 sjemenke su bile osušene, ali ne tostirane; udio  $\gamma$ -tokoferola je bio 57,44 mg/100 g ulja i značajno veći od U1). Međutim, ukoliko se prosječni rezultati količine  $\gamma$ -tokoferola u ulju sjemenki paprike u ovom istraživanju (554,85 mg/kg), usporede sa sadržajem  $\gamma$ -tokoferola u uljima biljaka uljarica (**Tablica 3**), tada je ta količina niža od vrijednosti u sojinom ulju (737 mg/kg), ali viša nego u ulju kanole (423 mg/kg) i ulju kukuruzne klice (412 mg/kg), dok u suncokretovom i palminom ulju, on uopće nije dokazan (Gunstone, 2002). Ipak, u usporedbi sa

udjelom  $\gamma$ -tokoferola u ekstra djevičanskim uljima iz Maroka (5,0 mg/kg), Španjolske (22,0 mg/kg) i Tunisa (9,0 mg/kg) u radu Debbabi i sur. (2016), ulje sjemenki paprike u ovom istraživanju, pokazalo je i do 100 puta veći udio  $\gamma$ -tokoferola. Prema dosadašnjim istraživanjima ulje sjemenki paprike je po sadržaju ukupnih fenola (117,4 mg GAE/L ulja) odmah nakon sezamovog ulja (214,1 mg GAE/L ulja) (Kostadinović i sur., 2018). Sadržaj polifenola prema Chouaibi i sur. (2019) bio je od 8,27 mg/100 g do 12,56 mg/100 g u ulju sjemenki paprike, što je u korelaciji sa rezultatima u ovom radu (U1:13,33 mg GAE/100 g; U2:11,83 mg GAE/100 g ulja). Ako to usporedimo sa sadržajem polifenola u svježem voću, onda je to 10 do 20 puta manji sadržaj. Voće npr. sadrži 200-300 mg polifenola na 100 g svježeg voća (Scalbert i sur., 2005.; Pandey i sur., 2009). U ulju sjemenki paprike od neflavonoida najzastupljenija je po sadržaju galna kiselina, a od flavonoida rutin. U prijašnjem istraživanju Chouaibi i sur. (2019) dokazano je da sadržaj polifenola ovisi o postupku ekstrakcije ulja i da se postupkom ekstrakcije superkritičnim CO<sub>2</sub>, dobiva ulje sa najvećim sadržajem polifenola (12,56 mg/100 g). Međutim, udjeli polifenola (**Tablica 17**) u uljima ovog istraživanja (U1:13,33 mgGAE/100 g; U2:11,83 mgGAE/100 g ulja), pokazali su da niti postupak hladnog prešanja, nije inferioran postupku ekstrakcije ulja superkritičnim CO<sub>2</sub>. Istraživanje sadržaja polifenola u ulju tostiranih i enzimski tretiranih sjemenki paprike dokazuje da tostiranje i enzimsko tretiranje sjemenki paprike utječe na smanjenje sadržaja polifenola u ulju (Yilmaz i sur., 2015). Sadržaj polifenola u ulju dobivenom od netretiranih sjemenki paprike bio je 24,03 µg GA/100 g, u ulju dobivenom od tostiranih sjemenki bio je 22,92 µgGA/100 g i u ulju dobivenom od enzimski tretiranih sjemenki bio je 18,26 µgGA/100 g. Sadržaj polifenola u korelaciji je sa antioksidativnim potencijalom (Gorinstein i sur., 2004), te smanjuje rizik od degenerativnih bolesti što su dokazale dosadašnje studije (Larson, 1988; Hasler, 1988). U ovom radu od flavonoida u ulju sjemenki paprike analizirani su katehin, rutin i kvercetin. Sadržaj ovih flavonoida u ulju sjemenki paprike bio je ispod granica detekcije, iako su u ranijem istraživanju spomenuti flavonoidi dokazani (Chouaibi, 2019) u vrlo malim količinama (catechin: 0,13-0,23 mg/100 g; rutin: 1,43-1,64 mg/100 g; kvercetin: 0,06-0,16 mg/100 g). Količina  $\beta$ -karotena varira u raznom voću i povrću (**Slika 4**). Prema radu Bogacz-Radomska (2018) najveći sadržaj  $\beta$ -karotena bio je u mrkvi, te u zelenom povrću (peršin list, kelj, špinat). Sadržaj  $\beta$ -karotena u ulju sjemenki paprike u ovom istraživanju (**Tablica 17**) bio je u uzorku U1:0,51 mg/100 g, a u uzorku U2:0,18 mg/100 g. Prema radu Bogacz-Radomska

(2018) sadržaj  $\beta$ -karotena u cijelom plodu paprike bio je 3,165 mg/100 g što znači da je u ulju sjemenki paprike taj sadržaj 6,2 do 17,6 puta manji. Ranija istraživanja pokazala su da ulje sjemenki paprike sadrži 6,8-9,5 puta manje karotenoida od sušene začinske paprike (Márkus i sur., 1999; Daood i sur., 2006; Schweiggert i sur., 2007). Prema istraživanju Koncsek i sur. (2017) sadržaj karotenoida može ovisiti i o sorti, sezoni i postupku sušenja sjemenki paprike pa je najveći sadržaj  $\beta$ -karotena bio u ulju dobivenom od sjemenki sušenih na suncu (42,52-58,92  $\mu\text{g/g}$ ), kao i sadržaj ukupnih karotenoida (703,05-848,39  $\mu\text{g/g}$ ). Poznato je da palmino ulje ima najveći sadržaj karotenoida (400-1000  $\mu\text{g/g}$ ), te da je najzastupljeniji karotenoid u palminom ulju  $\beta$ -karoten (54-60%) (Gunstone, 2002; Zeb i Mehmood, 2004; Jalani, 1997; Goh, 1991). Veća količina crvenog pigmenta može imati pozitivan utjecaj na stabilnost proizvoda jer su Koncsek i Daood (2010) istraživanjem zaključili da je žuti pigment podložniji oksidaciji od crvenog pigmenta u prahu crvene začinske paprike. U ovom istraživanju lutein u U1 nije dokazan, dok je u uzorku U2 sadržaj luteina bio 0,04 mg/100 g. Sadržaj zeaksantina u U1 bio je 0,16 mg/100 g; a u uzorku U2:0,14 mg/100 g. Smatra se da je količina luteina i zeaksantina koja je potrebna za smanjenje rizika od makularne degeneracije 6-20 mg (Massacesi i sur., 2001; Richer i sur., 2004). Određivanjem 16 pojedinačnih fitosterola i ukupnih sterola (**Tablica 17**) utvrđeno je da je daleko najzastupljeniji sterol u ulju sjemenki paprike bio je  $\beta$ -sitosterol (U1:46,8 %; U2:46,77 %). Slijede ga  $\delta$ -5-avenasterol (U1:17,27 %; U2:19,07 %), kampesterol (U1:13,97 %; U2:13,56 %), stigmasterol (U1:8,43 %, U2:8,65 %) i kolesterol (U1:5,77 %, U2:5,42 %). Prema istraživanjima količina od 2 do 2,5 g fitosterola na dan može sniziti ukupni kolesterol do 15 %, a LDL-kolesterol do 10 %. Dnevni unos od 2 g fitosterola na dan dovoljan je kod povišenih koncentracija kolesterola u krvi i može smanjiti rizik od kardiovaskularnih bolesti, a ne izaziva neželjene nuspojave, niti interakcije s lijekovima (Reiner, 2008). Neki pokusi na životinjama pokazali su da veće doze fitosterola, osobito  $\beta$ -sitosterola mogu inhibirati rast karcinoma dojke i prostate. No, da bi se to potvrdilo potrebno je provesti opsežnija istraživanja (Ju i sur., 2004; Awad i sur., 2001; 2000). Istraživanje sadržaja fitosterola u šest ulja (laneno ulje, suncokretovo ulje, ulje gorke marelice, ulje slatke marelice, sezamovo ulje i ulje sjemenki paprike) pokazalo je da je ulje sjemenki paprike imalo najveći sadržaj fitosterola (preko 5500 mg/kg ulja) (Kostadinović i sur., 2018). Najzastupljeniji fitosterol u svih šest ulja bio je  $\beta$ -sitosterol sa udjelom većim od 50 % u ukupnom sadržaju fitosterola. Drugi fitosterol u ulju sjemenki paprike po

sadržaju bio je δ-5-avenasterol (1141 mg/kg) što čini 20 % ukupnog sadržaja fitosterola, treći po zastupljenosti je kampesterol (827,4 mg/kg) sa udjelom od 14,5 %, a četvrti stigmasterol (542,7 mg/kg) što čini 9,5 % ukupnog sadržaja fitosterola. To je u korelaciji i sa rezultatima ovog istraživanja (**Tablica 17**), u kojem je udio β-sitosterola bio (U1:46,80 %; U2:46,77 %), δ-5 avenasterola (U1: 17,27 %; U2:19,07 %), kampesterola (U1:13,97 %; U2:13,56 %) i stigmasterola (U1: 8,43 %; U2:8,65 %). Sadržaj ukupnih sterola bio je (U1:602,67 mg/100 g; U2:591,50 mg/100 g), što su više vrijednosti od sadržaja fitosterola u radu Kostadinović i sur. (2018). Razlog tome može biti i to što je u ovom radu analiziran i kolesterol koji je činio udio od čak 5,77 % u U1 i 5,42 % u U2. Ovakav udio kolesterolja u korelaciji je sa istraživanjem Matthaus i Ozcan, (2009) u kojem je sadržaj kolesterolja bio između 164,6 do 491,0 mg/kg što predstavlja udio od 4,4 do 8,0 % ukupnog sadržaja sterola. Obzirom na udio kolesterolja u ulju sjemenki paprike u ovom istraživanju (5,42-5,77 %), vrijednosti su veće od onih koje nalazimo u uljima prikazanima u **Tablici 6**. Možda bi se ovaj podatak mogao iskoristiti pri dokazivanju autentičnosti ulja iz sjemenki paprike. S druge strane i u kontekstu prehrane osoba koje moraju paziti na unos masne hrane koja sadrži kolesterol (npr. pretile osobe), te ukoliko se udio kolesterolja u ulju sjemenki paprike promatra izdvojeno, onda upotreba ovog ulja nije previše poželjna. Ipak, Debbabi i sur. (2016) su u svojem radu dokazali da tokoferoli (α- i γ-tokoferol) i oleinska kiselina, smanjuju 7-ketokolesterol (uzrokuje oksidativni stres), a on nastaje autooksidacijom kolesterolja. Stoga bi u dalnjim istraživanjima trebalo taj efekt dodatno ispitati, kao i utjecaj β-sitosterola, stigmasterola i kampesterola, najvažnijih fitosterola, za koje je poznato da smanjuju utjecaj LDL kolesterolja (Reiner, 2008). δ-5-avenasterol djeluje kao antioksidans i kao antipolimerizacijska tvar kod prženja ulja, te ima sinergijski efekt na druge antioksidanse (Gordon i Magos, 1983; Savage i sur., 1997; White i Armstrong, 1986). Sadržaj δ-5-avenasterola u U1:104,1 mg/100 g u U2:112,8 mg/100 g je viši u odnosu na suncokretovo ulje (68,3 mg/kg), laneno ulje (305,4 mg/kg) i sezamovo ulje (502,0 mg/kg) (Kostadinović i sur., 2018). Obzirom na sadržaj β-sitosterola (46,77 %-46,80 %) ulje sjemenki paprike slično je sojinom, repičinom i ulju kukuruznih klica. Sadržaji drugih fitosterola poput kampesterola i stigmasterola u ulju sjemenki paprike nije u korelaciji niti sa jednim od ulja (**Tablica 6**). Prema sadržaju ukupnih sterola (**Tablica 17**), možemo utvrditi da je ulje sjemenki paprike iznimno bogato sterolima (5915-6027 mg/kg), što je usporedivo sa uljima uljarica (kukuruzna klica, buča i suncokret) (**Tablica 6**).

Slatka paprika sadrži široki spektar polifenola kao što su hidrocinamati, flavonoli i flavoni, te se njihov sadržaj mijenja tijekom zrenja paprike i rasta biljke (Marin i sur., 2004). Mnoge studije pokazuju povezanost između količine polifenola i antioksidativne aktivnosti (Shela i sur., 2004). Dosadašnja istraživanja isto tako su pokazala da je hladno prešanje metoda koja pozitivno utječe na antioksidativni potencijal ulja sjemenki paprike (Ma i sur., 2019). Istraživanje Cvetković i sur. (2020) pokazalo je korelaciju između sadržaja polifenola i antioksidativne snage (AP) u brašnu sjemenki paprike. Vrijednost polifenola u brašnu sjemenki paprike sorti *Podravke* i *Slavonke* bile su od 149,9-158,2 (mgGAE/100 g). Antioksidativna snaga sjemenki paprike sorte *Podravka* bila je 107 AU, a 70 AU u sjemenkama paprike sorte *Slavonka*, što je u korelaciji sa sadržajem polifenola u sjemenkama sorte *Podravka* (158,2 mgGAE/100 g) i sjemenkama paprike sorte *Slavonka* (149,9 mg GAE/100 g). Može se utvrditi da sadržaj polifenola doprinosi višoj vrijednosti AP. To je u korelaciji sa rezultatima istraživanja Sim i Sil (2008) koji su pokazali da uzorci ekstrakta fileta koji su imali više vrijednosti fenola i flavonoida pokazuju i veću antioksidativnu aktivnost od ekstrakta sjemenki paprike.

Ako AP vrijednost sjemenki *Podravke* i *Slavonke* (Cvetković i sur., 2020) usporedimo sa AP vrijednostima ulja sjemenki paprike istih sorti u ovom istraživanju, onda možemo ustvrditi da postoji korelacija AP vrijednosti sa sadržajem polifenola, ali ne i sa sadržajem  $\gamma$ -tokoferola. Naime, uzorak U1 imao je niži sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (53,53 %) i viši sadržaj polifenola (13,33 %), te višu vrijednost AP (101,25) od uzorka U2 koji je imao viši sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (57,44 %), niži sadržaj polifenola (11,83 %), te nižu vrijednost AP (89,75). Ovakvi rezultati mogli bi biti na liniji sa činjenicom da različiti fitonutrijeti u nekom materijalu mogu djelovati sinergijski, ali mogu i jedan drugome smanjivati antioksidativnu aktivnost kao što je to slučaj kod tokoferola i polifenola (Chouaibi i sur., 2013).

Rezultati istraživanja Chouaibi i sur. (2019) pokazali su temeljem analize DPPH i ABTS vrijednosti da postupak dobivanja ulja sjemenki paprike utječe na antioksidativni potencijal uzorka. Stoga je u ulju dobivenom ekstrakcijom potpomognutom mikrovalovima antioksidativna aktivnost bila najveća (DPPH-0,8 mg/100 g; ABTS-0,2 mg/mL), a u ulju dobivenom ekstrakcijom pomoću otapala (heksan) antioksidativna aktivnost je bila najmanja (DPPH-5,4 mg/100 g; ABTS-4,5 mg/mL). To je djelomično i u korelaciji sa radom Ma i sur. (2018) gdje je zaključeno

da upotreba otapala kod ekstrakcije ulja sjemenki paprike ima negativan utjecaj na antioksidativni kapacitet ulja, dok hladno prešanje pozitivno utječe na aktioksidativni kapacitet ulja sjemenki paprike.

Vrijednosti parametara (peroksidni broj i slobodne masne kiseline) koji ukazuju na oksidativnu stabilnost ulja u ovom radu (**Tablica 16**) su podjednake za ulje sezone U1 i ulje sezone U2 i nije postojala statistički značajna razlika u vrijednostima ovih parametara, kao niti u vrijednostima ukupnih polifenola i AP (antioksidativne snage) (**Tablica 17**). Na vrijednost polifenola i AP može imati utjecaj tretman sjemenki paprike prije hladnog prešanja. U istraživanju Chouaibi i sur. (2019) vrijednost antioksidativnog kapaciteta određivana je TEAC (Trolox equivalent antioxidant capacity ) metodom i kolerirana sa sadržajem ukupnih fenola u ulju sjemenki paprike koje su prije prešanja tretirane tostiranjem i enzimima. U kontrolnom/netretiranom uzorku utvrđen je najveći sadržaj ukupnih fenola (24,03 µgGA/100 g), ali i najveći antioksidativni kapacitet (968,8 µmol Trolox/g ulja) dok je u ulju dobivenom od enzimski tretiranih sjemenki sadržaj fenola bio najmanji (18,26 µgGA/100 g) kao i antioksidativni kapacitet (614,1 µmol Trolox/g ulja). Ovo pokazuje korelaciju antioksidativnog kapaciteta sa sadržajem fenola, ali i sa postupcima i tretmanima dobivanja ulja.

### **5.3. UV faktor ulja**

Ranija istraživanja su pokazala da se brojni prirodni materijali kao što je npr. šafran mogu koristiti kao prirodan sastojak krema za sunčanje jer ima svojstvo apsorpcije UV zračenja i to u dozacijsi od 4 % u kojoj postiže vrijednost SPF faktora od 5 što odgovara dozacijsi homosalata od čak 8 %. Homosalat je organski spoj iz skupine salicilata koji ima funkciju UV filtera u kremama za sunčanje. Međutim, iako se primjenjuje na koži znanstvene studije su pokazale da se apsorbira i u organizam, pa je tako pronađen i u majčinom mlijeku zajedno sa 3-(4-metilbenziliden) kamfor (Schlumpf i sur., 2010). Uglavnom, nakupljanje organskih UV filtera u organizmu ima štetne učinke na endokrini i reproduktivni sustav čovjeka (Jilménez i sur., 2013). Da bi efikasno štitile od sunca kao i drugih oštećenja kože, kreme za sunčanje trebale bi imati raspon apsorbancije između 290 i 400 nm. SPF vrijednost neeteričnih ulja u tom području apsorbancije kretale su se između 2 i 8, a eteričnih između 1 i 7. SPF vrijednost maslinovog ulja je bila 7,5 i kokosovog ulja bila je 7,1 i to su bile najveće

dobivene vrijednosti SPF faktora između 17 vrsta ulja prikazanih u **Tablici 7** (Kaur i Saraf, 2010).

Ove vrijednosti SPF faktora gotovo su u korelaciji sa vrijednostima koje su dobivene u ulju sjemenki paprike (U1:7,05; U2:7,1) (**Tablica 18**). Istraživanjem je isto tako pokazano kako ulje sjemenki paprike pokazuje apsorbanciju u području UV vidljivog dijela spektra (290-320 nm). Obzirom na dobivene vrijednosti SPF faktora ovo ulje ima potencijal korištenja kao sastojak u uljima/kremama za zaštitu od sunca i općenito u kozmetičkim pripravcima, te može biti u kategoriji kozmetičkih ulja poput maslinovog i kokosovog ulja (**Tablica 7**).

U ovom radu provedeno je utvrđivanje zaštitnog faktora (SPF) mjerjenjem apsorbancije uzoraka ulja sjemenki paprike sezone 2020. (**Slika 11**) i sezone 2021. (**Slika 12**), pomoću UV-VIS spektrofotometra u rasponu valnih dužina od 290-320 nm. Ova metoda pogodna je za određivanje SPF-a kod prirodnih baznih i eteričnih ulja, te gotovih kozmetičkih proizvoda (kreme, losioni, ulja) koji sadrže UV filtere.

Prepostavka je da je SPF-u ulja sjemenki paprike doprinosi sadržaj polifenola (U1:13,33 mg GAE/100 g; U2:11,83 mg GAE/100 g) i  $\gamma$ -tokoferola (U1: 53,53 mg/100 g; U2: 57,44 mg/100 g) jer oni su ti koji apsorbiraju u djelu spektra od 290-320 nm, te time doprinose UV zaštiti. Obzirom na nisku vrijednost peroksidnog broja (U1:2,20 mmol O<sub>2</sub>/kg; U2: 2,24 mmol O<sub>2</sub>/kg) ovo ulje je vrlo stabilno u odnosu na većinu baznih ulja u preparatima za zaštitu od sunca koja vrlo brzo oksidiraju, te se moraju stabilizirati dodatkom vitamina E u svrhu produljenja trajnosti (Cefali i sur., 2016).

Najuobičajeniji način određivanja SPF faktora je *in vivo* metodom (Mansur i sur. (1986) koja je široko prihvaćena, međutim nije dovoljno brza i komercijalno prihvatljiva jer uključuje 10 do 20 volontera oba spola sa određenim tipom kože kako bi se testirao proizvod i odredila njegova prihvatljivost. To je skupo i neefikasno pa su razvijene *in vitro* metode koje na puno brži i jeftiniji način mogu odrediti efikasnost nekog proizvoda koji se koristi za zaštitu od sunčevog UV zračenja (Santos i sur., 1999). Prirodni ekstrakti biljaka imaju veliki potencijal korištenja u kremama za sunčanje zbog njihove sposobnosti apsorpcije UV zračenja i njihove antioksidativne aktivnosti (Tabrizi i sur., 2003; Rancan i sur., 2002; Khazaeli i Mehrabani, 2008). Potencijal korištenja ulja sjemenki paprike u kremama za sunčanje prvi su u svom radu predložili Embaby i Mokhtar (2011) zbog apsorbancije ulja u područjima UV-B i UV-C spektra.

U budućem istraživanju bilo bi dobro napraviti mjerjenje apsorbancije ulja sjemenki paprike u drugim dijelovima spektra u paraleli sa nekim drugim uljima. Isto tako u budućem istraživanju bilo bi korisno i zanimljivo napraviti *in vivo* mjerjenje SPF faktora za ulje sjemenki paprike.

#### 5.4. Točka dimljenja ulja

Točka dimljenja ulja sjemenki paprike sezone 2020. bila je U1:217,33 °C, a sezone 2021. U2:230,17 °C (**Tablica 19**). U vrijednostima ovog parametra postoji statistički značajna razlika ( $p < 0,05$ ) između U1 i U2. Prema trenutno dostupnim podacima nema znanstvenih istraživanja niti literaturnih podataka o ovom parametru u ulju sjemenki paprike.

Sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulju sjemenki paprike je U1:0,22 %, a u U2:0,24 % (**Tablica 16**), što po vrijednosti odgovara kokosovom ulju (**Tablica 8**) iako mu je točka dimljenja viša u odnosu na kokosovo ulje. S obzirom na to da su uzorcima ulja sjemenki paprike točke dimljenja slične ili čak više (217,33 °C-230,17 °C) od točke dimljenja sojinog (213 °C), repičinog (218 °C), palminog (223 °C), ekstra djevičanskog maslinovog ulja (207 °C) i djevičanskog maslinovog ulja (175 °C), koja se koriste pri termičkoj obradi hrane (ali ne i prženju), realno je očekivati da bi i ulje sjemenki paprike moglo biti stabilno tijekom procesa pripreme hrane pri povišenoj temperaturi. Najnovija istraživanja pokazuju da niska točka dimljenja ne mora biti pokazatelj oksidacije ulja i nemogućnosti primjene takvog ulja u kulinarstvu. Naime, ekstra djevičansko maslinovo ulje iako ima nižu točku dimljenja od palminog ili suncokretovog ulja pogodno je za termičku obradu (Lozano-Castellón, 2022). Studija je pokazala kako mononezasičene masne kiseline, te fenoli i drugi antioksidansi sprečavaju degradaciju i oksidaciju masnih kiselina tijekom termičke obrade. Zanimljiv je međusoban utjecaj ekstra djevičanskog maslinovog ulja i hrane koja se na njemu priprema. Naime, hrana prilikom pripreme na ulju apsorbira ulje i štiti se od oksidacije, a bioaktivne komponente iz hrane migracijom u ulje postaju bioraspoloživije. Kako bi se ispitala pretpostavka je li ulje sjemenki paprike pogodno za kulinarsku primjenu, a obzirom na vrijednost točke dimljenja, provedeno je ispitivanje prženja krumpirića u ulju sjemenki paprike usporedno sa prženjem u palminom ulju.

## 5.5. Nutritivni sastav i sastav masnih kiselina umaka

Obzirom na to da je jedina razlika između umaka na bazi povrća sa rafiniranim suncokretovim uljem (UP1) i hladno prešanim uljem sjemenki paprike (UP2), bila vrsta ulja koja je korištena u proizvodu, nije bilo statistički značajne razlike u količinama proteina, masti, ugljikohidrata, vlage, šećera i vlakana (ukupna, topiva i netopiva), natrija i pepela (**Tablica 20**). Budući da je udio ulja (kao sastojka) u oba proizvoda bio jednak (6,79 %), kao i udio svih ostalih sastojaka, također je i postupak pripreme bio identičan, rezultati su očekivani.

Statistički značajna razlika utvrđena je u sastavu masnim kiselinama (**Tablica 20**). Od zasićenih masnih kiselina, najveći je udio palmitinske masne kiseline i on je značajno veći u umaku na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike UP2 (11,76 %) od umaka na bazi povrća sa suncokretovim uljem UP1 (7,04 %), dok je stearinske, značajno više u UP1 (3,39 %) od UP2 (2,77 %) ( $p < 0,05$ ).

Od nezasićenim masnih kiselina, najznačajnije masne kiseline po udjelima su bile linolna i oleinska. Umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike, ima značajno više linolne masne kiseline (UP2:71,79 %), od umaka sa suncokretovim uljem (UP1: 53,00 %). Rezultati vezani uz oleinsku kiselinu su suprotni: UP1 je ima 3 puta više (33,88 %), nego UP2 (10,90 %) (**Tablica 20**). To je za očekivati jer se u UP1 nalazi rafinirano suncokretovo ulje u kojem je sadržaj oleinske kiseline C18:1 očito viši nego u hladno prešanom ulju sjemenki paprike, a u umaku UP2 se nalazi hladno prešano ulje sjemenki paprike u kojem prevladava linolna kiselina C18:2 (U2:74,3 %). Nakon linolne kiseline u umaku UP2 najzastupljenija je palmitinska kiselina C16:0 (11,76 %), dok iste u UP1 ima nešto manje (7,04 %).

Dakle, zastupljenost masnih kiselina u UP2 u korelaciji je sa zastupljenosti masnih kiselina u samom ulju sjemenki paprike (U2) (**Tablica 16**) koje se nalazi kao masna komponenta u sastavu ovog umaka (UP2). Sa druge strane zastupljenost masnih kiselina u UP1 (**Tablica 20**) u korelaciji je sa zastupljenosti masnih kiselina u rafiniranom suncokretovom ulju (**Tablica 1**). Prema tome sastav masnih kiselina u ulju prati i sastav masnih kiselina u proizvodima u kojima se određeno ulje nalazi. Bitno je naglasiti da su suncokretovo ulje i ulje sjemenki paprike jedini značajniji izvori masti u proizvodima, te oni svojim sadržajem određuju sastav masnih kiselina u samom proizvodu. Shodno tome i jedan i drugi proizvod imaju najviše polinezasićenih masnih kiselina (UP1:3,47 g/100 g; UP2:5,06 g/100 g), s time da

postoji statistički značajna razlika u vrijednostima polinezasićenih masnih kiselina i da UP2 ima viši sadržaj polinezasićenih masnih kiselina od UP1 jer ima viši sadržaj linolne kiseline C18:2 (71,79 %) u odnosu na UP1 (**Tablica 20**). Sa druge strane UP1 koji ima viši sadržaj oleinske kiseline C18:1 (33,88 %), pa stoga ima i viši sadržaj mononezasićenih masnih kiselina (2,22 g/100 g) od UP2 (0,80g/100 g). Sadržaj zasićenih masnih kiselina viši je kod UP2 (1,1g/100 g) u odnosu na UP1 (0,78 g/100 g), zbog sadržaja palmitinske kiseline C16:0 koji je u UP2 (11,76 %), a u UP1 (7,04 %).

## 5.6. Fitonutritivni sastav i antioksidativna snaga umaka

Ukupni polifenoli u umaku UP2 bili su 63,67 mg GAE/100 g umaka. Katehini, rutin i kvercetin bili su ispod granica detekcije. Ukupni steroli bili su u UP1 337 mg/100 g, a u UP2 su bili 555,33 mg/100 g umaka. Od pojedinačnih sterola u UP1 najveći sadržaj je bio  $\beta$ -sitosterola (61,80 %), kampesterola (11,10 %),  $\delta$ -7-stigmastenola (9,17 %), stigmasterola (8,25 %), te  $\delta$ -7-avenasterola (3,43 %). U UP2 najveće vrijednosti su imali slijedeći steroli:  $\beta$ -sitosterol (54,97 %),  $\delta$ -5-avenasterol (15,43 %), kampesterol (14,83 %), stigmasterol (8,33 %), te kolesterol (5,57 %). Sadržaj kolesterola u UP1 bio je daleko manji ( 1,50 %). Antioksidativna snaga (AP) u UP1 bila je 20,67 AU, pri tome je ( $t_r = 1,07$  min;  $w_c = 17,50$  mg/mL) i UP2 AP je bila 21 AU, pri čemu je ( $t_r = 1,03$  min;  $w_c = 16,77$  mg/mL).

U UP1 jedini dokazani oblik tokoferola bio je  $\alpha$ -tokoferol (7,50 mg/100 g), dok je u UP2 dokazan i  $\gamma$ -tokoferol (4,16 mg/100 g) i  $\alpha$ -tokoferol (2,51 mg/100 g). Vitamin E u UP1 (7,50 mg/100 g), a u UP2 (2,93 mg/100 g). Vitamin C u UP1 bio je 1,56 mg/100 g, a u UP2 (2,58 mg/100 g).

Usporedbom umaka sa suncokretovim uljem (UP1) i sa uljem sjemenki paprike (UP2) onda možemo utvrditi da uzorak UP2 ima značajno viši sadržaj ukupnih sterola (555,33 mg/100 g) u odnosu na UP1 (337,00 mg/100 g), što je 60 % više ( $p < 0,05$ ) (**Tablica 21**). Razlog tome je to što je ulje sjemenki paprike koje se nalazi u umaku UP2 bogatije sterolima (U2:591,50 mg/100 g) u odnosu na rafinirano suncokretovo ulje koje se nalazi u sastavu umaka UP1. Od najzastupljenijih sterola u uzorku UP2 su:  $\beta$ -sitosterol (54,97 %),  $\delta$ -5-avenasterol (15,43%), kampesterol (14,83 %), te svakako u značajnoj količini i kolesterol (5,57 %) što je na liniji sa zastupljenosti istih ovih sterola i u ulju sjemenki paprike U2 (**Tablica 17**). U uzorku UP1 najzastupljeniji

steroli su:  $\beta$ -sitosterol (61,80 %), kampesterol (11,10 %),  $\delta$ -7-stigmastenolu (9,17 %), stigmasterol (8,25 %) i  $\delta$ -5-avenasterol (2,60 %). Ako promatramo zastupljenost prvih 5 sterola u oba uzoraka onda je statistički značajna razlika bila u sadržaju  $\delta$ -7-stigmastenola (UP1:9,17 %; UP2:0,17 %),  $\beta$ -sitosterola kojeg je u UP1 bilo više (61,80 %) nego u UP2 (54,97 %), u sadržaju kampesterola (UP1:11,10 %; UP2: 14,83 %) i u sadržaju  $\delta$ -5-avenasterola kojeg je u UP2 bilo gotovo 6 puta više (15,43 %) nego u UP1 (2,60 %). Ovi rezultati mogu se objasniti zastupljenošću pojedinih sterola u samom ulju sjemenki paprike U2 (**Tablica 17**), kao i sa literaturnim podacima o zastupljenosti pojedinih sterola u suncokretovom ulju (**Tablica 6**). Dakle, sastav i sadržaj sterola u ulju određuje sastav i zastupljenost sterola u proizvodu tj. u umaku u kojem se određeno ulje nalazi.

Najzastupljeniji i jedini dokazan tokoferol u UP1 je bio  $\alpha$ -tokoferol, dok je u UP2 bio  $\gamma$ -tokoferol s time da je ovdje dokazan i  $\alpha$ -tokoferol. Iz ovih rezultata (**Tablica 21**) možemo utvrditi da se  $\alpha$ -tokoferol nalazio i u nekim sastojcima od kojih je spravljen umak UP2 jer u samom ulju sjemenki paprike tijekom ovog istraživanja  $\alpha$ -tokoferol nije dokazan. Vrijednost vitamina E u UP2 bila je 2,93 mg/100 g, a u UP1 bila je 7,50 mg/100 g. Dakle, UP1 je imao veći sadržaj vitamina E zbog veće vrijednosti  $\alpha$ -tokoferola (7,50 mg/100 g).

Vrijednosti vitamina C u UP1 bila je 1,56 mg/100 g, a u UP2 bila je 2,58 mg/100 g, iako u ulju sjemenki paprike nije dokazan vitamin C, tj. vrijednost mu je bila ispod granice kvantifikacije (**Tablica 21**). Ovaj rezultat ukazuje da je vitamin C bio prisutan u sastojcima samog umaka UP2 (paprika fileti) i da sadržaj vitamina C varira prvenstveno u povrću, ovisno o šarži i periodu berbe povrća, te stoga postoji i statistički značajna razlika između UP1 i UP2 u sadržaju vitamina C.

Vrijednost ukupnih polifenola u UP2 je bila 63,67 mg GAE/100 g, iako je u ulju U2 dokazano daleko manje ukupnih polifenola (11,83 mgGAE/100 g). To može značiti da sastojci umaka također sadrže polifenole koji su utjecali na ovaj rezultat.

Antioksidativna snaga (AP) u UP1 bila je 20,67 AU, a u UP2 bila je 21,00 AU (**Tablica 21**). To je u korelaciji sa vrijednosti za vrijeme reakcije ( $t_r$ ) u UP1 (1,07 min) i  $t_r$  u UP2 (1,03 min), kao i sa specifičnom težinom ( $w_c$ ) u UP1 (17,50 mg/mL) i  $w_c$  u UP2 (16,77 mg/mL). Dakle, za očekivati je da uz ovako visoke vrijednosti specifičnih težina i vrijednost za AP bude niska u oba uzorka. U vrijednostima  $t_r$  ne postoji statistički značajna razlika između UP1 i UP2 što može značiti da je ista vrsta antioksidansa odgovorna za AP u umacima. Pretpostavka je da to nisu polifenoli jer

im je vrijednost u UP2 bila 63,67 mgGAE/100 g, pri čemu je AP bio 21,00 AU, dok je u ulju sjemenki paprike U2 vrijednost ukupnih polifenola bila 11,83 mgGAE/100 g, a AP je bio 89,75 AU što je više od četiri puta veća vrijednost. Prema tome, može se utvrditi da AP ovim proizvodima daju vitamin E i vitamin C i to više vitamin C obzirom da je vrijednost AP u UP2 nešto veća (21,00 AU) od AP u UP1 (20,67 AU) jer je i sadržaj vitamina C u UP2 veći (2,58 mg/100 g), iako niti ovdje ne postoji statistički značajna razlika. Rezultati na UP1 i UP2, koji su se razlikovali samo po vrsti dodanog ulja, ukazuju da je umak sa dodanim uljem sjemenki paprike (UP2), nutritivno kvalitetniji po udjelu polifenola, tokoferola, fitosterola, dok je izmjerena antioksidativna snaga (AP) bila podjednaka. Zanimljivo je primijetiti, da je vrijednost AP u UP2 četiri puta manja (21,00 AU) od vrijednosti AP u ulju U2 (89,75 AU) koje se nalazi u sastavu samog umaka. To bi se moglo protumačiti time što U2 ima znatno viši sadržaj  $\gamma$ -tokoferola (57,44 mg/100 g ulja) nego umak UP2 (4,16 mg/100 g umaka), pa je moguće da je to doprinjelo ovakvom rezultatu za AP.

### 5.7. Reologija

#### 5.7.1. Usporedba viskoznosti suncokretovog ulja i ulja sjemenki paprike

Određena je viskoznost rafiniranog suncokretovog ulja proizvođača Zvijezda d.o.o. i hladno prešanog ulja sjemenki paprike (vlastita proizvodnja) u ovisnosti o brzini smicanja od 1 do 800 1/s. Viskoznost suncokretovog ulja na 25 °C iznosi 51,93 mPa·s dok viskoznost ulja sjemenki paprike iznosi 46,95 mPa·s (**Slika 13**). Uzorci ulja podvrgnuti testu ovisnosti promjene smičnog naprezanja o brzini smicanja pokazuju linearnu ovisnost, te konstantnu prosječnu vrijednost viskoznosti što odgovara ponašanju Newtonovih tekućina (**Slika 14**). Ovaj rezultat je u korelaciji sa vrijednostima viskoznosti hladno prešanog ulja sjemenki paprike sorte *Kapija* (43,23 mPa·s-45,57 mPa·s) u istraživanju Yilmaz i sur. (2015).

#### 5.7.2. Krivulje viskoznosti umaka

Određene su vrijednosti viskoznosti za nove proizvode sa rafiniranim suncokretovim uljem (UP1) i sa hladno prešanim uljem sjemenki paprike (UP2) pri

konstantnoj brzini smicanja od 10 1/s kroz 5 minuta na 25 °C (**Tablica 22, Slika 15**). Viskoznost novih proizvoda pri brzini smicanja od 10 1/s na 25 °C iznosi 5252,0 mPa·s za Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1), a za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) iznosi 4229,0 mPa·s što znači da Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) pokazuje veću vrijednost viskoznosti pri zadanim uvjetima u usporedbi s vrijednostima utvrđenim za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2). S obzirom na niže vrijednosti viskoznosti samog ulja sjemenki paprike očekivane su i niže vrijednosti viskoznosti i novog proizvoda UP2 s uljem sjemenki paprike.

### **5.7.3. Krivulje tečenja umaka**

Određene su krivulje tečenja proizvoda u ovisnosti o brzini smicanja od 0,01-1000 1/s. Uočeno je povećanje vrijednosti smičnog naprezanja s povećanjem brzine smicanja pri čemu je veća promjena za Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) u usporedbi s Umakom na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) (**Slika 16**). Vrijednosti Herschel-Bulkley analize ukazuju na sličnu konzistenciju proizvoda. Vrijednosti regresije ukazuju na nultu točku smičnog naprezanja za uzorak Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) u iznosu 17,5 Pa i Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) 15,4 Pa, te  $p$  parametar 0,32.

Vidljivo je slično ponašanje novih proizvoda u kojima s povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja viskoznosti što odgovara tzv. pseudoplastičnom ponašanju (**Slika 17**). Vrijednosti viskoznosti u cijelom ispitanim području su konzistentne za oba uzorka, uz malu razliku pri niskim vrijednostima smicanja gdje se mogu uočiti nešto niže vrijednosti viskoznosti za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2). Rezultati različitih uzorka kečapa u istraživanju Bottiglieri i sur. (1991) također su pokazale mala odstupanja u viskoznosti tj. u konzistenciji.

### **5.7.4. Analiza reoloških parametara umaka promjenom amplitude na 5 °C**

Amplitude sweep način snimanja omogućuje praćenje načina deformacije strukture uzorka tijekom ne-destruktivnog djelovanja na uzorak a zatim i destruktivne deformacije pri čemu određujemo mekšanje strukture uzorka i način tečenja. S obzirom da se tijekom snimanja kontrolira deformacija povećanjem amplitude,

frekvencija je konstantna, spektri nose naziv amplitude sweep. Tijekom ne-destruktivnog djelovanja na uzorak određuje se granica linearног viskoelastičnog područja (LVR) pri kojoj ne dolazi do narušavanja strukture uzorka. Nakon te vrijednosti započinje mekšanje strukture uzorka te se određuju kritične vrijednosti točke mekšanja i točke tečenja, izražene deformacijom (%) i naprezanjem (Pa).

Na **Slikama 18 i 19** prikazane su ovisnosti promjene amplitude uzorka na 5 °C. Prikazane su ovisnosti modula pohrane ( $G'$ ) i modula gubitka ( $G''$ ), ( $G = \tau/\gamma$ ) o primjenjenoj smičnoj deformaciji  $\gamma$  ( 0,01 %-100 %) pri konstantnoj frekvenciji od 5 rad/s, te u ovisnosti o izlaznim smičnim naprezanjima ( $\tau$ ) izraženim u Pa.

Modul pohrane (storage modulus,  $G'$ ) predstavlja elastični udio u viskoelastičnom ponašanju uzorka, odnosno energiju koja ostane pohranjena u materijalu nakon deformacije i omogućava mu vraćanje u prvotni oblik. Modul gubitka (loss modulus,  $G''$ ) predstavlja viskozni udio u viskoelastičnom ponašanju uzorka, koji proizlazi iz unutrašnjeg trenja između molekula tijekom deformacije, pri čemu dolazi do gubitka energije u toplinsku energiju koju uzorak potom više ne može iskoristiti.

Ako su vrijednosti  $G' > G''$ , materijal se nalazi u nekom obliku čvrstog stanja. Maksimalne vrijednosti parametra  $G'$  tijekom LVR područja određuje čvrstoću uzorka. Vrijednost  $G''$  opisuje udio energije potrošene tijekom deformiranja uzorka u obliku trenja između agregata koji nastanu tijekom pucanja veza i interakcije između tih agregata dovode do gubitka energije u vidu toplinske energije. Ovo se događa netom prije nego uzorak dođe do točke tečenja, pri čemu su vrijednosti  $G' = G''$ . U toj točki uzorak teče.

Svi ispitani uzorci nalaze se u čvrstom stanju, što je definirano većom vrijednošću  $G'$  u odnosu na  $G''$  vrijednosti modula (Pa) (**Slika 18 i Slika 19**).

Novi uzorci po iznosu  $G'$  vrijednosti nalaze se u istom razredu čvrstoće proizvoda. Najčvršći uzorak na 5 °C je Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) kojem  $G'$  vrijednosti unutar LVR (linearног viskoelastičnog područja) iznose 1046 Pa, a za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) nešto niža vrijednost od 957 Pa.

Analizom rezultata promjenom amplitute vidljivo je da i u oscilacijskim mjeranjima postoji identičan slijed što se tiče čvrstoće uzorka, konzistencije, mekšanja i tečenja kao što je prikazano u rotacijskim testovima izmjerenim u cilindru. Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) je čvršći u odnosu na Umak na bazi povrća s

uljem sjemenki paprike (UP2), s većim iznosima modula pohrane i vrijednosti naprezanja, vrijednosti točke tečenja i mekšanja.

Područje mekšanja za uzorak Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) iznosi 7,33 Pa, dok ta vrijednost za uzorak Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) iznosi 4,61 Pa na 5 °C. Unutrašnje uređenje uzorka je vrlo slično, s vrijednošću faktora gubitka od 0,26 što je izuzetno povoljna vrijednost za osjet okusa.

U **Tablicama 23 i 24** nalaze se detaljno prikazani parametri koji karakteriziraju pojedini uzorak određen pri istim uvjetima.

### **5.7.5. Analiza reoloških parametara umaka promjenom amplitude na 25 °C**

Primjenom istog protokola snimanja i određivanja vrijednosti primijenjenih na 5 °C učinjena su mjerena i na 25 °C (**Slika 20 i 21**).

Mjerena učinjena na 25 °C pokazuju znatno manje razlike između uzorka (**Tablica 25 i 26**) u usporedbi s mjeranjima učinjenim na 5 °C. I nadalje je zadržan isti slijed što se tiče viskoelastičnih parametara za pojedine uzorce osim što su razlike manje. Za mjerena odradjena na 25 °C, uzorak Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) kojem  $G'$  vrijednosti unutar LVR (linearnog viskoelastičnog područja) iznose 914 Pa, a za Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) vrijednost  $G'$  iznosi 804 Pa.

Svi ispitani uzorci imaju praktički istu vrijednost faktora gubitka, odnosno omjera  $G''/G'$  koji iznosi 0,21-0,22. Navedeni podatak ukazuje na sličnu konzistenciju novih uzorka (Sharma i sur., 2017).

Važno je za istaknuti da na 25 °C ne postoji velika razlika u duljini područja mekšanja, te su vrijednosti u rasponu od 4,01 do 3,38, u usporedbi s mjeranjima na 5 °C gdje su se vrijednosti kretale od 7,33 do 4,61. S obzirom da se proizvodi konzumiraju uglavnom na sobnoj temperaturi razlike između novih proizvoda nisu velike.

### **5.7.6. Frekvencijski ovisni dijagram umaka**

Radi procjene stabilnosti uzorka kroz duži vremenski period za nove uzorce snimljeni su frekvencijski spektri u rasponu od 100 rad/s do 0,01 rad/s pri konstantnoj smičnoj deformaciji 0,05 %, što odgovara deformaciji koja ne narušava unutarnju

strukturu uzoraka (LVR područje). Važno je napomenuti da je kroz cijeli interval snimanja  $G' > G''$ , što znači da svi uzorci ostaju u čvrstom stanju kroz cijeli vremenski interval mjerjenja. Ova mjerjenja su u skladu s literaturnim frekvencijskim mjerjenjima učinjenim na kremastim proizvodima (Sharma i sur., 2017). Dakle, ni u jednom trenutku se neće dogoditi da uzorak poteče, tj. da je  $G'' > G'$ . Uzorak Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) ima nešto veće vrijednosti u odnosu na Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) (**Slika 22**).

Uočene su niže vrijednosti parametra  $G'$  pri nižim frekvencijama što je očekivano za uzorke u obliku pasta. Pri velikim frekvencijama uzorci su mekši što se vidi iz vrijednosti faktora gubitka koji iznosi 0,3. Također slične vrijednosti su uočene i pri nižim iznosima frekvencija koje oponaša uzorak u mirovanju. Ono što je važno za dulju pohranu je stabilnost pri nižim frekvencijama. Promatrani uzorci pokazuju vrlo sličnu stabilnost u mirovanju. S obzirom da je ulje sjemenki paprike novi proizvod, potrebno je istaknuti da je upravo kod uzorka UP2 vidljiva najmanja promjena pri nižim frekvencijama što znači da su uzorci s uljem sjemenki paprike stabilniji kroz duži vremenski tijek i u stanju mirovanja. Vrijednost  $G''$  je za uzorak UP2 konstantna pri nižim frekvencijama u odnosu na uzorak sa suncokretovim uljem UP1. Razlika nije velika, ali je vidljiva.

Ono što je važno za dulju pohranu je stabilnost pri nižim frekvencijama. S obzirom da je ulje sjemenki paprike novi proizvod, vidljiva je najmanja promjena reoloških parametara pri niskim frekvencijama, što znači da su uzorci s uljem sjemenki paprike reološki stabilniji tijekom mirovanja u odnosu na uzorak sa suncokretovim uljem. Vrijednost  $G''$  je konstantna pri nižim frekvencijama za UP2 u odnosu na uzorak UP1. Najmanje vrijednosti faktora gubitka (0,18), odnosno uređenosti strukture, vidljive su u rasponu frekvencija od 0,1-10 rad/s za sve ispitane uzorke.

### **5.7.7. Tiksotropna svojstva umaka određena 3ITT testom u oscilacijskom modu**

Tiksotropni testovi oporavka strukture provode se u tri faze. U prvoj fazi na uzorak se primjenjuje vrlo mala deformacija u oscilacijskom modu koja ne uzrokuje narušavanje strukture uzorka (unutar LVR područja,  $\gamma = 0,06 \%$ ). U drugoj fazi na uzorak se primjenjuje deformacija od 100 % tijekom 60 s. Nakon toga u trećoj fazi ponovno se

uzorak prati u ne-deformacijskom oscilacijskom modu koje mu omogućava postupnu regeneraciju strukture (unutar LVR područja,  $\gamma = 0,06 \%$ ) (**Slika 23**).

Za analizirane uzorke u prvom intervalu unutar LVR područja zabilježene su konstantne  $G' > G''$  vrijednosti. Nakon 100 % deformacije strukture koja traje 60 s vidljiv je očekivani obrat  $G'' > G'$  vrijednosti. U tom periodu uzorak teče, no odmah po prestanku nanošenja deformacije, dolazi do regeneracije strukture za sve ispitivane uzorke. Uzorci pokazuju sličan profil obnavljanja strukture proizvoda, razlike su unutar 3 % (**Tablica 27**).

Interesantno je za istaknuti da su vrijednosti faktora gubitka za ispitivane uzorke 0,22 u stanju mirovanja. Primjenom deformacije ta vrijednost u slučaju uzorka UP1 iznosi 2,6, dok za UP2 ta vrijednost je nešto većih 3,1 (**Slika 24**).

Ovo je još jedan pokazatelj podatnosti ulja sjemenki paprike pri većim deformacijama i mogućnost njegovog obnavljanja ponovnim mirovanjem proizvoda. Proizvodi su reološki stabilni, vrlo sličnih svojstava. Zbog niže viskoznosti ulja sjemenki paprike nešto su niže i vrijednosti izmjerениh viskoelastičnih parametara. Proizvod s uljem sjemenki paprike je stabilniji u procesu mirovanja, također podatniji za postizanje manje viskoznosti pri djelovanju većih sila (npr. istiskivanje sadržaja iz boce) nakon čega se obnavlja isto kao i drugi ispitani proizvod. Navedena svojstva samoobnavljanja su važna zbog mogućnosti manipulacije novim proizvodom.

Na temelju svih rotacijskih i oscilacijskih tehnika utvrđeno je da veću čvrstoću, viskoznost kao i niz drugih viskoelastičnih parametara posjeduje Umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) u odnosu na Umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2).

## 5.8. Senzorski profil i testiranje potrošača

### 5.8.1. Ulje U1 (sezona 2020.) i U2 (sezona 2021.)

Najdominantnije karakteristike ulja prema **Tablici 28** i jedne i druge sezone su: bistrina, boja, miris paprike, miris pečenog i okus paprike. Nepoželjne karakteristike poput mirisa na staro i pljesan, te užeglog mirisa, gotovo da i nisu uočene. Dominiraju pozitivne, poželjne karakteristike ulja. Ulja su svježa i svojstvenog mirisa i okusa paprike, odgovarajuće gustoće. Nisu uočena nepoželjna svojstva.

Oba uzorka ulja (**Tablica 28**), sezona 2020. (U1) i sezona 2021. (U2) su bila podjednako bistra, boja oba uzorka je bila u rasponu narančasto-crvene nijanse srednjeg intenziteta, podjednakog intenziteta. Miris paprike i miris pečenog je bio srednjeg intenziteta, podjednak za oba uzorka. Oba uzorka ulja su bila bez mana, bez mirisa na staro, na pljesan ili užeglost. Okus je bio srednjeg intenziteta po paprikama, kikirikiju i pečenim aromama, kod oba uzorka podjednako. Vrlo slabo se osjetio maslac u oba uzorka i oba ulja nisu bila niti gorka niti užegla. Viskoznost ulja je bila slabijeg intenziteta, u obje sezone je podjednaka. Prilikom gutanja stvarao se blagi sloj na unutrašnjosti usne šupljine, za oba uzorka podjednako. Naknadni okus je bio ugodan, slabijeg intenziteta, oba uzorka su imala podjednak naknadni okus.

Senzorski profil oba uzoraka je bio karakterističan za kvalitetno, svježe ulje, s aromama svojstvenih sjemenkama paprike. Nisu utvrđene mane ni manjkavosti ulja. Uzorci su bili podjednakog senzorskog profila (**Slika 25**), bez statistički značajnih razlika u intenzitetima ispitivanih svojstava jedne i druge sezone berbe (**Tablica 28**).

Prilikom testiranja potrošača ocjena za ukupni dojam je 7,93/9 što je u rangu „visoko poželjan“ u skladu sa standardima senzorskog ispitivanja prema Hedonističkoj skali po Peryamu. 75 % ispitanika ocijenio ulje sjemenki paprike kao naročito visoko i visoko poželjnim (**Slika 26**). Boju, miris, okus, gustoću i naknadni okus većina ispitanika ocjenjuju s „izrazito mi se sviđa“ i „sviđa mi se“ i to više od 77 % (**Slike 27 - 31**). Ispitanici, njih 98 % nisu imali priliku konzumirati ulje sjemenki paprike (**Slika 32**). Od navedenih ulja, 51 % ne koristi niti jedno ulje, ulje sezama koristi 38 % ispitanika, ulje konoplje 8 % ispitanika, a ulje lješnjaka i oraha 7 % ispitanika (**Slika 35**). Od specifičnih vrsta ulja uglavnom se koristi maslinovo ulje (46 %) i ulje bučinih sjemenki (59 %) (**Slika 36**). Ulje sjemenki paprike 66 % ispitanika bi koristilo za salatu, a za juhe tek 3 % ispitanika (**Slika 33**). Za 200 mL ulja sjemenki paprike 52 % ispitanika je spremno izdvojiti od 25 kn naviše (**Slika 34**). Ulje su ispitanici ocijenili visoko prihvatljivim, vrlo ukusnim i odličnim za salate. Sva svojstva ocijenjena su ocjenom između 4 i 5, te je ukupna ocjena senzorskih svojstava bila 4,2 što znači da je proizvod vrlo dobar (**Tablica 29**). Premda ocijenjeno s visokom ocjenom, oko 20 % ispitanika nije u potpunosti zadovoljno s okusom, naknadnim okusom i gustoćom što bi trebalo dodatno ispitati.

### 5.8.2. Prženi krumpirici

Senzorski profil krumpirića (**Slika 42**) prženih u palminom ulju (KPU) i krumpirića prženih u ulju sjemenki paprike sezone 2021. (KPSU) opisan (definiran) je pomoću 12 karakteristika. Istraživanjem je potvrđeno da nema statistički značajne razlike niti u jednoj karakteristici, osim u boji i naknadnom okusu. Prema rezultatima u **Tablici 30** statistički značajna razlika je utvrđena u svojstvu boje i naknadnog okusa ( $p < 0,05$ ). Razlog tome je što ulje sjemenki paprike daje tamniju boju krumpirićima nego palmino ulje, te intenzivniji okus na papriku.

Tijekom korištenja ulja nema negativnih senzorskih promjena na oba uzorka krumpirića (**Slika 40 i 41**). Na temelju tri uzastopna testiranja ulja za prženje krumpirića, može se zaključiti, da je ulje sjemenki paprike iz sezone 2021. (U2), podjednake kvalitete u svojstvima prženja kao i palmino ulje, a dodana prednost je intenzitet boje i aroma paprike (**Slika 37, 38, 39**). Ulje sjemenki paprike U2 je tijekom tri intervala prženja krumpirića, zadržalo svoju senzorsku kvalitetu. Proces prženja nije utjecao na pojavu negativnih senzorskih svojstava poput zagorenog ili užeglog na krumpirićima KPSU (**Slika 40**). Palmino ulje je tijekom tri intervala prženja krumpirića zadržalo svoju senzorsku kvalitetu. Proces prženja nije utjecao na pojavu negativnih senzorskih svojstava poput zagorenog ili užeglog na krumpirićima na KPU (**Slika 41**).

Današnji potrošač je, od svih kategorija ulja na tržištu, i dalje najskloniji hladno prešanim uljima. Prednost ulja ispitanoga u ovom projektu je u tome, što unatoč izostanku kondicioniranja, sadrži visok udio bioaktivnih spojeva koji ulju daju dobru održivost i visoku nutritivnu vrijednost. Sa druge strane zbog prilično visoke točke dimljenja ima potencijal upotrebe u gastronomiji ne samo kao salatno i začinsko ulje već i u postupcima kuhanja, pečenja i prženja hrane što mu daje dodatni benefit, a što je pokazalo i ovo ispitivanje.

### 5.8.3. Umaci na bazi povrća

Senzorski profil umaka na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) i uljem sjemenki paprike (UP2), definiran je sa 18 karakteristika. Usposrednjom senzorskog profila UP1 i UP2 utvrđeno je da postoji statistički značajna razlika samo u dvije karakteristike od ukupno 18, a one se odnose na svojstvo miris octa i naknadni okus ( $p < 0,05$ ), pa se može zaključiti da su UP1 i UP2 slični proizvodi (**Slika 43**) sa

napomenom da je u UP2 jače izražen naknadni okus na papriku iako nema statistički značajne razlike (**Tablica 31**). Oba uzorka umaka se podjednako sviđaju ispitanicima (**Tablica 32**) i visoko su prihvatljiva, te između njih nema statistički značajne razlike. Test prihvatljivosti prema hedonističkoj skali pokazao je podjednake ocjene za oba umaka od strane potrošača. Oba umaka više od 50 % potrošača ocjenjuje sa „izrazito mi se sviđa“ i „vrlo mi se sviđa“ (**Slika 44**). Dodatak ulja sjemenki paprike u Umak na bazi povrća (UP2) utjecao je na intenzivniji naknadni okus paprike. Prema prosječnim ocjenama svojstava (mirisa, okusa, boje, konzistencije i naknadnog okusa) statistički značajna razlika postoji jedino u svojstvu boje ( $p < 0,05$ ). To može biti razlog zbog čega je razina prihvatljivosti nešto više na strani UP1, iako prosječna ocjena pokazuje da ne postoji statistička značajna razlika (**Tablica 33**).

### 5.8.4. Testiranje jela sa potrošačima

Po svim parametrima kvalitete najbolje su ocjenjena jela: focaccio, rižoto od kukuruza i pohani kruh. Salata s 3 mahunarke je nešto lošije ocijenjena u senzorskim svojstvima što se reflektira i na ocjenu ukupne prihvatljivosti, a najlošije je ocjenjen Hummus (**Slika 45**). Jela pripremljena s uljem paprike su visoko prihvatljiva (**Slika 46**). Procjenom u sklopu JAR metode su se ispitanici izjasnili da su jela pripremljena s uljem sjemenki paprike bolja od jela pripremljenih sa običnim uljem.

### 5.9. Snage i nedostaci istraživanja

Sjeme paprike (1-2 % ploda paprike) za pripremu ulja, izdvajano je tijekom dviju godina (2020. / 2021.) u sezoni berbe (kolovoz / rujan), što je organizacijski bio velik izazov. U relativno kratkom vremenu trebalo je obaviti ručno čišćenje paprika, izdvojiti sjemenu ložu sa sjemenkama i osušiti sjemenke, radi dobivanja dovoljnih količina ulja za istraživanje (15-20 litara). Osim organizacijskog izazova, u vrijeme provođenja istraživanja vladala je pandemija COVID-19, što je dodatno povećavalo kompleksnost istraživanja. Unatoč svemu, ostvareni su svi ciljevi. Sorte paprke *Podravka* i *Slavonka*, su prve hrvatske sorte povrća s međunarodnim DUS testom, upisane u Sortnu listu Republike Hrvatske i Zajednički katalog sorti povrća Europske unije 2010., što je bio rezultat gotovo desetogodišnjeg istraživačkog rada Podravkinog laboratorija za poljoprivredu (1995.-2005.). Nastavno na tu činjenicu, ovdje prikazani rezultati istraživanja u periodu od dvije godine (2020.-2021.), mogu

se smatrati nastavkom ulaganja Podravke u istraživanja jedne vrste identiteta naše zemlje, što rezultatima, daje i dodatnu vrijednost. Nadalje, veliko iskustvo koje Podravka ima u razvoju novih proizvoda, primijenjeno je i u ovom istraživanju, pa su visoko ocijenjena kvaliteta i okus novih proizvoda očekivani. Osim inovativnosti, kreativnost u hipotezama za primjenu nusproizvoda (sjemenka-ulje), istraživanjem je dokazan potencijal za primjenu ne samo u prehrambenoj industriji, gastronomiji i nego i u kozmetičkoj industriji. Premda sjemenke sa sjemenom ložom predstavljaju nusproizvod tijekom industrijske prerada ajvara, ovo istraživanje ipak predstavlja simulaciju u laboratorijskim uvjetima, ne industrijskim (sjemenke nisu izdvajane iz ukupnog otpada, tijekom prerade ajvara). Za industrijsku valorizaciju, u proces izdvajanja i sušenja sjemenki te dobivanje ulja, trebala bi investicija u tehnologiju.

### 5.10. Znanstveni doprinos i buduća istraživanja

Rezultati ovog istraživanja predstavljaju primjer kako biootpad transformirati u sastojke sa dodanom vrijednosti, u smjeru kružne ekonomije, u skladu sa europskim Zelenim planom i UN-ovim Ciljevima održivog razvoja. Korištenje biootпада u prehrambenoj industriji predmet je sve brojnijih istraživanja. Takvi sastojci mogu biti novost na tržištu te mogu predstavljati novi smjer u razvoju proizvoda koji je u skladu sa kružnom ekonomijom i održivim razvojem, ali i trendovima na globalnom tržištu. Ovim istraživanjem postavljeni su temelji dobivanja hladno prešanog ulja iz sjemenki paprike koje nastaju kao nusproizvod obrade paprike. Dobivanje ulja sjemenki paprike u sezoni 2020. i 2021. postavljeno je na način da se simuliraju faze neke buduće industrijske proizvodnje kako bi se dobio zdravstveno ispravan i senzorski prihvatljiv sastojak. Vrijednost ovog istraživanja je u opširnim fizikalno kemijskim analizama ulja sjemenki paprike hrvatskih sorti *Podravka* i *Slavonka*, u postavljanju testiranja prihvatljivosti korištenja ovakvog ulja pri prženju hrane kao i u ispitivanju kulinarske primjene samog ulja u različitim tehnikama pripreme jela. Sorte paprike *Podravka* i *Slavonka* kao hrvatske sorte koje su posebno razvijene za preradu u ajvar i koje rastu na sjeverozapadnom području Hrvatske, gdje se ujedno nalazi i tvornica za preradu ajvara, od osobitog su značaja za identitet i gospodarstvo RH. Nadalje, znanstveni doprinos ovog istraživanja je u postavljanju temelja za korištenje ulja sjemenki paprike u kozmetičkoj industriji zbog UV faktora, što je do sada analizirano u svega jednom radu. Osim u segmentu kozmetičke industrije ulje sjemenki paprike

može se koristiti u razvoju novih prehrambenih proizvoda što je po prvi puta istraženo. Prema dobivenim rezultatima ulje daje novom proizvodu dodanu vrijednost kroz povećanje udjela fitonutrijenata u samom proizvodu. Osim toga novi proizvod sa uljem sjemenki paprike po fizikalno-kemijskim karakteristikama, reološkim parametrima, senzorskim analizama i testiranju potrošača jednak je sličnim proizvodima u kojima se koristi neko poznato i dostupno ulje. Rezultati ovog istraživanja postavili su temelje budućim istraživanjima, koja bi se prvenstveno trebala baviti valorizacijom samog ulja u kozmetičkim preparatima, posebno kremama za sunčanje (fitokozmetika) i/ili izolacijom linolne kiseline, vitamina E, bioaktivnih komponenata za potrebe dodataka prehrani (farmaceutska industrija, nutraceutici). Zbog specifičnih svojstava, ulje sjemenki paprike trebalo bi dodatno istražiti u industrijskim uvjetima za prženje grickalica, kao djelomična ili potpuna zamjena za palminu mast. Nakon proizvodnje hladno prešanog ulja iz sjemenki paprike, zaostaje novi nusproizvod-pogača, koju bi trebalo nutritivno ispitati radi eventualne primjene u razvoju kompostabilne ambalaže.

## **6. ZAKLJUČCI**

U ovom radu, prema dostupnim literaturnim podacima, po prvi puta je detaljno analizirano hladno prešano ulje sjemenki paprike i njegova primjena u prehrambenim proizvodima i kulinarstvu, sa naznakom primjene i u kozmetičkoj industriji.

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Ulje sjemenki paprike sorti *Podravke* i *Slavonke* dobiveno postupkom hladnog prešanja, nutritivno je bogato ulje, osobito linolnom masnom kiselinom,  $\gamma$ -tokoferolom, polifenolima i sterolima, te je visoko poželjno od strane potrošača.
2. Ulje sjemenki paprike ima točku dimljenja koja uz ispitivanje prženih krumpirića od strane potrošača, potvrđuje mogućnost korištenja ovog ulja i u postupcima prženja.
3. Jela pripremljena sa uljem sjemenki paprike (focaccia, rižoto od kukuruza, pohani kruh) ocjenjena su kao visoko poželjna od strane potrošača, čime se može potvrditi mogućnost korištenja ulja sjemenki paprike u gastronomiji.
4. Ulje sjemenki paprike ima zaštitni faktor 7,05-7,1, što je na razini najviših vrijednosti za jestiva biljna ulja (zaštitni faktor kokosovog ulja 7,1 i maslinovog ulja 7,5). To dokazuje potencijal njegove primjene u kozmetičkoj industriji tj. u kremama za sunčanje, što je potrebno dodatno ispitati *in-vivo*.
5. Zbog niže viskoznosti ulja sjemenki paprike i pasterizirani proizvod umak na bazi povrća s uljem sjemenki paprike (UP2) ima nižu viskoznost, što ga čini stabilnijim u procesu mirovanja, te podatnijim pri djelovanju sila npr. istiskivanje sadržaja iz squeeze boce (važno za potrošača). Budući da oba proizvoda i umak na bazi povrća sa suncokretovim uljem (UP1) i umak na bazi povrća sa uljem sjemenke paprike (UP2) u sequeeze boci imaju slična reološka svojstva, za očekivati je da prilikom industrijske proizvodnje proizvoda sa uljem sjemenke paprike, neće doći do problema povezanih uz tečljivost polutekućih (pastoznih) proizvoda kroz cjevovode.
6. Umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2) je ocjenjen visoko poželjnim od strane potrošača pa se time može potvrditi aplikabilnost ulja

sjemenki paprike u prehrambenim proizvodima, kao što su umaci, paste i namazi na bazi povrća.

7. Proizvod umak na bazi povrća sa uljem sjemenki paprike (UP2) ima brojne nutritivno poželjne karakteristike, pa se može tvrditi da je ulje sjemenki paprike funkcionalni sastojak, koji će pridonositi većoj nutritivnoj kvaliteti prehrambenih proizvoda.

## **7. LITERATURA**

## 7. Literatura

---

- Abdel-Aal ES, Akhtar H, Zaheer K, Ali R: Dietary Sources of Lutein and Zeaxanthin Carotenoids and Their Role in Eye Health. *Nutrients* 5(4): 1169-1185, 2013.
- Awad AB, Downie A, Fink CS, Kim U: Dietary phytosterol inhibits the growth and metastasis of MDA-MB-231 human breast cancer cells grown in SCID mice. *Anticancer Research* 20, 2A: 821-824, 2000.
- Awad AB, Fink CS, Williams H, Kim U: In vitro and in vivo (SCID mice) effects of phytosterols on the growth and dissemination of human prostate cancer PC-3 cells. *European Journal of Cancer Prevention* 10, 6: 507-513, 2001.
- Azabou S, Taheur FB, Jridi M, Bouaziz M, Nasri M: Discarded seeds from red pepper (*Capsicum annuum*) processing industry as a sustainable source of high added-value compounds and edible oil. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 22196:22203, 2017.
- Babić J, Ačkar Đ, Šubarić D: Nusproizvodi prehrambene industrije - izazovi zbrinjavanja i potencijalno iskorištenje, U: Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije – Knjiga 2. ( ur. Šubarić D, Babić J ), 339: 1 – 13, 2019.
- Barz W and Hoesel W: Metabolism and degradation of phenolic compounds in plants. *Phytochemistry* 12, str. 339:369, 1977.
- Berman J, Zorrilla-López U, Farré E, Zhu C, Sandmann G, Twyman RM, Capell T, Christou P: Nutritionally important carotenoids as consumer products. *Phytochemistry Review* 14: 727–743, 2014.
- Bernstein PS, Li B, Vachali PP, Gorusupudi A, Shyam R, Henriksen BS, Nolan JM: Lutein, Zeaxanthin, and meso- Zeaxanthin: The Basic and Clinical Science Underlying Carotenoid-based Nutritional Interventions against Ocular Disease. *Progress in Retinal and Eye Research* 50: 34 – 66, 2016.
- Biluš I, Brkan B, Čorić L, Rodé C: Hrvatska za stolom - mirisi i okusi Hrvatske. Zagreb:Alfa, Koprivnica: Podravka, str. 192. (Biblioteka Anima Croatarum, 2) ISBN 953-168-104-X, 1996.
- Bisby RH, Brooke R, Navaratnam S: Effect of antioxidant oxidation potential in the oxygen radical absorption capacity (ORAC) assay. *Food Chemistry* 108: 1003-1007, 2008.
- Bockisch M: Fats and oils handbook, AOCS PRESS, Champaign, Illinois, str.95-96, 1998.
- Bogacz-Radomska L i Harasym J: β-Carotene-properties and production methods. *Food Quality and Safety* 2: 69–74, 2018.
- Bostancı H, Ok S, Yilmaz E: Valorization of capia pepperseed flour I: Spreadable new products development. *Waste Biomass Valorization* 10: 681- 690, 2017.
- Bottiglieri P, De Sio F, Fasanaro G, Mojoli G, Impembo M, Castaldo D: Rheological characterization of ketchup. *Journal of Food Quality* 14: 497– 512, 1991.

## 7. Literatura

---

- Božić A, Milošević S: Contemporary trend in the restaurant industry and gastronomy. *Journal of Hospitality & Tourism Research* 45 (5): 905-907, 2021.
- Cefali LC, Ataide JA, Moriel P, Foglio MA i Mazzola PG: Plant-based active photoprotectants for sunscreens. *International Journal of Cosmetic Science* 38: 346-353, 2016.
- Cheng M, Ogbeide GCA, Hamouz FL: The Development of Culinary Arts and Food Science Into a New Academic Discipline-Culinology®. *Journal of Culinary Science & Technology* 11: 17-26, 2011.
- Chouaibi M, Rezig L, Hamdi S, Ferrari G: Chemical characteristics and compositions of red pepper seed oils extracted by different methods. *Industrial Crops Production* 128: 363-370, 2019.
- Chouaibi M, Rezig L, Mahfoudhi N, Arafa S, Donsi F, Ferrari G, Hamdi S: Physicochemical characteristics and antioxidant activities of *Zizyphus lotis* L. seed oil. *Journal of Food Biochemistry* 37: 454-463, 2013.
- Cooman L, Everaert E, de Keukeleire D: Quantitative analysis of hop acids, essential oils and flavonoids as a clue to the identification of hop varieties. *Phytochemical Analysis* 9: 145-250, 1998.
- Cvetković T, Ranilović J, Gajari D, Tomić-Obredalj H, Šubarić D, Moslavac T, Cikoš AM, Jokić S: *Podravka* and *Slavonka* Varieties of Pepper Seeds (*Capsicum annuum* L.) as a New Source of Highly Nutritional Edible Oil. *Foods* 9(9): 1262, 2020.
- Cvetković T, Ranilović J, Jokić S: Quality of Pepper Seed By-Products: A Review, *Foods* 11: 748, 2022.
- Daood HG, Kapitany J, Biacs P, Albrecht K: Drying temperature on endogenous antioxidants and capsaicinoids affect carotenoid stability in red pepper spice (paprika). *Journal of the Food and Agriculture* 86: 2450-2457, 2006.
- Debbabi M, Nury T, Zarrouk A, Mekahli N, Bezine M, Sghaier R, Grégoire S, Martine L, Durand P, Camus E, Vejux a, Jabrane A, Bretillon L, Prost M, Moreau T, Ammou S, Hammami M, Lizard G: Protective Effects of α-Tocopherol, γ-Tocopherol and Oleic Acid, Three Compounds of Olive Oils, and No Effect of Trolox, on 7-Ketocholesterol-Induced Mitochondrial and Peroxisomal Dysfunction in Microglial BV-2 Cells. *International Journal of Molecular Science* 17: 1973, 2016.
- Dobra M: Laboratorijska analiza maslinovog ulja. *Diplomski rad*. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
- Đorđević D, Janickova S, Capikova J, Tremlova B, Kushkevych I: Chemical and sensory properties of fruit jams affected by bamboo fiber fortification. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 10: 5247-5251, 2020.

## 7. Literatura

---

- Dutra EA, Oliveira DA, KedorHackmann ER, Santoro MI: Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* 40(3): 381-385, 2004.
- Eisenhauer B, Natoli A, Liew G, Floood V: Lutein and Zeaxanthin-Food Sources, Bioavailability and Dietary Variety in Age-Related Macular Degeneration Protection. *Nutrients* 9(2):120, 2017.
- El-Adaway TA, Taha KM: Characteristics and composition of watermelon, pumpkin, and paprika seed oils and flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 253-1259, 2001.
- Elmadfa I, Kim SW, Reutlinger M, Siewert R: The transformation of  $\gamma$ -tocopherol to  $\alpha$ -tocopherol in the animal organism; a generational study in rats (in German). *Ernährungswissenschaften* 28: 36–48, 1989.
- Embabay HS, Mokhtar SM: Chemical composition and nutritive value of lantana and sweet pepper seeds and Nabak seed kernels. *Journal of Food Science* 76: 736-741, 2011.
- Emmel VM, Celle PL: Observations concerning intestinal absorption of  $\gamma$ -tocopherol and its conversion to  $\alpha$ -tocopherol. *The Anatomical Record*, 133-376, 1959.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Voluntary Code of Conduct for Food Loss and Waste Reduction*. Rome, 2022.
- Figoni PI: How Baking Works: Exploring the Fundamentals of Baking Science (3rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- Getz D, Robinson R, Andersson T, Vujicic S: Foodies & Food Tourism. Goodfellow Publishers Ltd., str. 75-87, ISBN: 978-1-9010158-00-5, 2014.
- Goh SH, Hew NF, Khor HT, Choo YM, Yap SC, Ong SH: An apparent in vivo conversion of tocotrienols to tocopherols in the rabbit. *Malaysian Oil Science Technology* 1: 56–59, 1992.
- Golmohammazadeh S, Jaafari MR, Hosseinzadeh H: Does saffron have antisolar and moisturizing effects? *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 9(2): 133-40, 2010.
- Gordon MH i Magos P: The effects of sterols on the oxidation of edible oils. *Food Chemistry* 10: 141 – 147, 1983.
- Gorinstein S, Cvirkova M, Machackova I, Haruenkit R, Park YS, Jung ST, Yamamoto K, Ayala ALM, Katrich, E, Trakhtenberg S: Characterization of antioxidant compounds in Jaffa sweeties and white grapefruits. *Food Chemistry* 84: 503–510, 2004.
- Ghosh PR, Fawcett D, Shashi B, Sharma SB, Poinern GEJ: Progress towards Sustainable Utilisation and Management of Food Wastes in the Global Economy. *International Journal of Food Science* 1: 1-22, 2016.

## 7. Literatura

---

- Guillaume C, De Alzaa, F, & Ravetti L: Evaluation of chemical and physical changes in different commercial oils during heating. *Acta Scientific Nutritional Health* 2(6): 2-11, 2018.
- Gunstone, FD (Ed.): Vegetable oils in food technology composition, properties and uses, USA: CRC Press. (1st Ed., str. 24, 36, 106, 116, 137, 138, 139), 2002.
- Gupta, MK: Frying oils U: Vol 4 Edible Oil and Fat Products and Applications - *Bailey's industrial oil&fat products 6th edition* (ur. Fereidoon Shahidi), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- Gustafsson IB: Culinary arts and meal science-a new scientific research discipline. *Food Service Technology* 4 (1): 9-20, 2004.
- Harasym J i Oledzki R: Effect of fruit and vegetable antioxidants on total antioxidant capacity of blood plasma. *Nutrition* 30: 511–517, 2014.
- Hardman WE: Diet components can suppress inflammation and reduce cancer risk. *Nutrition Research and Practice* 8: 233-240, 2014
- Hasdemir G, Boran N, Küçükömürler S: New trend sin gastronomy: neuro-gastronomy. *International Journal of Tourism, Economic and Business Sciences, E-ISSN: 2602-4411*, 6(1): 30-41, 2022.
- Hervé T: Modelling dishes and exploring culinary ‘precisions’: the two issues of molecular gastronomy. *British Journal of Nutrition* 93, Suppl. 1, S139–S146, 2005.
- Hervé T: Molecular gastronomy is a scientific discipline, and note by note cuisine is the next culinary trend. *Flavour and Fragrance Journal* 2:1, 2013.
- Helzlsouer KJ, Huang HY, Alberg AJ, Hoffman S, Burke A, Norkus EP, Morris JS, Comstock GW: Association between  $\alpha$ -tocopherol,  $\gamma$ -tocopherol, selenium, and subsequent prostate cancer. *Journal of National Cancer Institute* 92: 2018–2023, 2000.
- Howard LR, Talcott ST, Brenes CH & Villalon B: Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* species) as influenced by maturity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1713–1720, 2000.
- Isaac, VLB, Cefali LC, Chiari BG, Oliveira CCLG, Saldago HRN i Corrêa MA: Protocolo para ensaios físicos-químicos de estabilidade de fitocosmetícios. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada* 29: 81-96, 2008.
- ISO, International Standards Organisation: Senzorske analize-Metodologija. HR ISO 8587:2006.
- Jalani BS, Cheah SC, Rajanaidu N, Darus A: Improvement of oil palm through breeding and biotechnology. *Journal of the American Oil Chemists Society* 47: 1451-1455, 1997.

## 7. Literatura

---

- Jarret RL, Levy IJ, Potter TL, Sermak, SC: Seed oil and fatty acid composition in Capsicum spp. *Journal of Food Composition and Analysis* 30: 102-108, 2013.
- Jiang Q, Cjristen S, Shigenaga KM, Ames NM:  $\gamma$ -Tocopherol, the major form of vitamin E in the US diet, deserves more attention. *The American Journal of Clinical Nutrition* 74:714–722, 2001.
- Jilménez-Díaz I, Molina-Molina JM, Zafra-Gómez A, Ballesteros O , Navalón A, Real M, Sáenz JM, Fernández MF, Olea N: Simultaneous determination of the UV-filters benzyl salicylate, phenyl salicylate, octyl salicylate, homosalate, 3-(4-methylbenzylidene) camphor and 3-benzylidene camphor in human placental tissue by LC-MS/MS. Assessment of their in vitro endocrine activity. *Journal of Chromatography B* 936: 80–87, 2013.
- Jones KH, Liu JJ, Roehm JS, Eckel JJ, Eckel TT, Stickrath CR, Triola CA, Jiang ZC, Bartoli GM, Cornwell, DG: Gamma-tocopheryl quinone stimulates apoptosis in drug-sensitive and multidrug-resistant cancer cells. *Lipids*, 37:173–184, 2002.
- Jovanović K: Utjecaj metoda priprave na kvalitetu sapuna. *Diplomski rad*. Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018.
- Ju YH, Clausen LM, Kimberly FA, Allred KF, Almada AL, Helferich WG: beta-Sitosterol, beta-Sitosterol Glucoside, and a Mixture of beta-Sitosterol and beta-Sitosterol Glucoside Modulate the Growth of Estrogen-Responsive Breast Cancer Cells In Vitro and in Ovariectomized Athymic Mice. *Journal Nutrition* 134(5): 1145-1151, 2004.
- Jung K, Richter J, Kabrodt K, Lücke IM, Schellenberg I, Herrling Th: The antioxidative power AP-A new quantitative time dependent (2D) parameter for the determination of the antioxidant capacity and reactivity of different plants. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 63(4): 846-850, 2006.
- Juranić D: Praćenje tehnologije proizvodnje i navika potrošača suncokretovog ulja. *Diplomski rad*. Veleučilište u Požegi, Požega, 2017.
- Kamal-Eldin A, Appelqvist LA: The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* 31: 671-701, 1996.
- Kaur CD, Saraf S: In vitro sun protection factor determination of herbal oils used in cosmetics. *Pharmacognosy Research* 2(1): 22-25, 2010.
- Khazaeli P, Mehrabani M: Screening of Sun Protective Activity of the Ethyl Acetate Extracts of Some Medicinal Plants. *Iranian Journal od Pharmaceutical Sciences* 7: 5–9, 2008.
- Klaić B: Rječnik stranih riječi, *Nakladni zavod Matice Hrvatske*, Zagreb, str. 471. ISBN 86-401-0038-1, 1988.
- Koncsek A, Daood HG: Changes carotenoid pigments of antioxidant supplemented spice paprika during storage. *Pigments in Food, 6th International Congress Proceedings*, Budimpešta, str. 227-230, 2010.

- Koncsek A, Helyes L, Daoog HG: Bioactive compounds of cold pressed spice paprika seeds oils. *Journal of Food Processing and Preservation*, e13403:1-9, 2017.
- Kostadinović Veličkovska S, Mot AC, Mitrev S, Goluboski S, Bruhl L, Mirhosseini H, Silaghi – Dumitrescu R, Matthäus B: Bioactive compounds and “in vitro” antioxidant activity of some traditional and non-traditional cold-pressed edible oils from Macedonia. *Journal of Food Technology* 55(5): 1614–1623, 2018.
- Kowalczyk A, Kubal-Czerwińska M: Gastronomy and Urban Space, Changes and Challenges in Geographic Perspective. *Gastronomy and Urban Space* pp 309–327Cite as Street Food and Food Trucks: Old and New Trends in Urban Gastronomy. *Part of the The Urban Book Series book series (UBS)*, izdavač Springer, 2020.
- Kowalczyk A: Gastronomy and Urban Space, Changes and Challenges in Geographic Perspective. *Part of the The Urban Book Series book series (UBS)*, izdavač Springer, 2020.
- Kushi LH, Folsom AR, Prineas RJ, Mink PJ, Wu Y, Bostick RM: Dietary antioxidant vitamins and death from coronary heart disease in postmenopausal women. *The New England Journal of Medicine* 334: 1156–1162, 1996.
- Larson CM: Functional foods: Their role in disease prevention and health. *Food Technology* 52: 63–69, 1998.
- Larson R: The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry*, 27: 969–978, 1988.
- Lawless HT, Heymann H: Sensory evaluation of food, *Principles and Practices*. 2. izdavač Springer, New York, 2010.
- Lozano-Castellón J, de Alvarenga JFR, Vallverdú-Queralt A, Lamuela-Raventós RM: Cooking with extra-virgin olive oil: A mixture of food components to prevent oxidation and degradation. *Trends in Food and Science &Technology* 123: 28-36, 2022.
- Ma Y, Wu X, Zhao L, Wang Y, Liao X: Comparison of the compounds and characteristics of pepper seed oil by pressure-assisted, ultrasound-assisted and conventional solvent extraction. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 54: 78-86, 2019.
- Mansur JS, Breder MNR, Mansur MCA, Azulay RD: Determinação Do Fator De Proteção Solar Por Espectrofotometria. *An Bras Dermatol Rio De Janeiro* 61: 121–124, 1986.
- Marin A, Ferreres F, Tomás-Barberáán FA, Gil MI: Characterization and quantitation of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 3861–3869, 2004.
- Márkus F, Daood HG, Kapitány J, Biacs PA: Change in the carotenoid and antioxidant content of spice red pepper (paprika). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 100-107, 1999.

## 7. Literatura

---

- Massacesi AL, Faletra R, Gerosa F: The effect of oral supplementation of macular carotenoids (lutein and zeaxanthin) on prevention of age related macular degeneration: 18 months of follow up study. *Assosiation for Research in Vision and Ophthalmology* 42: 234, 2001.
- Matthäus B i Özcan MM: Chemical evaluation of some paprika (*Capsicum annuum* L.) seed oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111: 1249 - 1254, 2009.
- Mezger T: The Rheology Handbook, 4th edition, Hanover, Vincentz Network, str. 167-184, 2014.
- Mezger T: Applied Rheology, Graz, Anton Paar GmbH, str. 11-47, 2015.
- Mirabella N, Castellani NV, Sala S: Current options for valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production*, 65: 28-41, 2014.
- Novakova L, Solich P, Solichová D: HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27: 942-958, 2008. volume 27, Issue 10 942 – 958, 2008.
- Pandey KB, Rizvi SI: Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* 2(5): 270-278, 2009.
- Pine SH: Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- Pregiban K: Metode mjerena antioksidativne aktivnosti. *Završni rad*, Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
- Pyrzynska K, Pekal A: Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. *Analitical Methods*, 5: 4288, 2013.
- Qingli W, Mingfu W, Jamez ES: Determination of pronthocyanidins in fresh grapes and grapes products using liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Rapid communications in mass spectrometry* 19(14): 2062-8, 2005.
- Rancan F, Rosand S, Boehm K, Fernandez E, Hidalgo ME, Quihot W: Protection against UVB irradiation by natural filters extracted from lichens. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 68: 133–139, 2002.
- Reddy BS, Sajorini G: Chemical and nutritional evaluation of chilli (*Capsicum annum*) seed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 64: 1419-1422, 1987.
- Reiner Ž: Uloga prehrane u prevenciji i terapiji kardiovaskularnih bolesti *Medicus* 17: 93-103, 2008.
- Rice-Evans C, Miller N, Paganga G: Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2(4): 152-159, 1997.

## 7. Literatura

---

- Richer S, Stiles W, Statkute L, Pulido J, Frankowski J, Rudy D, ...Nyland J: Double-masked, placebo-controlled, randomized trial of lutein and antioxidant supplementation in the intervention of atrophic age-related macular degeneration: the Veterans LAST study. (Lutein Antioxidant Supplementation Trial). *Optometry* 75: 216-230, 2004.
- Roberts JE, Dennison J: The Photobiology of Lutein and Zeaxanthin in the Eye. *Journal of Ophthalmology* 687173, 2015.
- Roščić L: Polifenoli sirovog i jestivog ulja. *Završni rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Sabate J, Haddad E, Tanzman JS, Jambazian P, Rajaram S: Serum lipid response to the graduated enrichment of a step I diet with almonds: A randomized feeding trial. *The American Journal of Clinical Nutrition* 77: 1379 –1384, 2003.
- Saldeen K i Saldeen T: Importance of tocopherols beyond α-tocopherol: Evidence from animal and human studies. *Nutrition Research* 25(10): 877-889, 2005.
- Santos EP, Freitas ZM, Souuza KR, Gracia S, Vergnanini A: In vitro and in vivo determinations of sun protection factors of sunscreen lotions with octylmethoxycinnamate. *International Journal of Cosmetics Science* 21(1): 1-5 1999.
- Sato R, Helzlsouer KJ, Alberg AJ, Hoffman SC, Norkus EP, Comstock GW: Prospective study of carotenoids, tocopherols, and retinoid concentrations and the risk of breast cancer. *Cancer Epidemiology Biomarkers Prevention* 11: 451–457, 2002 .
- Savage GP, McNeil DL, Dutta PC: Lipid composition and oxidative stability of oils in hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74: 755-759, 1997.
- Scalbert A, Johnson IT, Saltmarsh M: Polyphenols: antioxidants and beyond. *The American Journal of Clinical Nutrition* 81(1): 215S – 217S, 2005.
- Schlumpf M, Kypke K, Wittassek M, Angerer J, Mascher H, Mascher D, Vokt C, Birchler M, W. Lichtensteiger W: *Chemosphere* 81:1171, 2010.
- Schweiggert U, Kurz C, Schieber A, Carte R: Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers (*Capsicum annuum* L.) and hot chili peppers (*Capsicum frutescens* L.). *European Food Research and Technology* 225: 261-270, 2007.
- Seddon JM, Ajani UA, Sperduto RD, Hiller R, Blair N, Burton TC, Farber MD, Gragoudas ES, Haller J, Miller DT, i sur.: Dietary carotenoids, vitamins A, C, and E, and advanced age-related macular degeneration. Eye Disease Case-Control Study Group, *Multicenter Study* 272(18): 1413-20, 1994.
- Shahidi F: Antioxidants in food and food antioxidants. *Molecular Nutrition and Food Research* 44: 158-163, 2000.

## 7. Literatura

---

- Shahidi F: Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Sixth edition), Volume 1, Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects, *Eiley-Interscience publication* str. 432-474, 2005.
- Sharma M, Kristo E, Corredig M, Duizer L: Effect of hydrocolloid type on texture of pureed carrots: Rheological and sensory measures. *Food Hydrocolloids* 63: 478-487, 2017.
- Sheila G, Milena C, Ivana M i sur.: Characterization of antioxidant compounds in Jaffa sweeties and white grapefruits. *Food Chemistry* 84: 503–510, 2004.
- Sim KH, Sil HY: Antioxidant activities of red pepper (*Capsicum annuum*) pericarp and seed extracts. *International Journal of Food Science and Technology* 43: 1813-1823, 2008.
- Singleton V, Rossi J: Colorimetry of Total Phenolic Compounds with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture* 16: 144-158, 1965.
- Solomon Ed, Katz H: Encyclopedia of Food and Culture. Gale Cengage, vol. 2, 2003.
- Sommerburg O, Keunen Jan EE, Bird Alan C, van Kuijk Frederik JGM: Fruits and Vegetables that are sources for lutein and zeaxanthin: the macular pigment in human eyes, *Journal of Ophthalmology* 82: 907-910, 1998.
- Stenmarck A, Jensen C, Quested T, Moates G, Buksti M, Cseh B, Juul S, Parr A, Politano A, Redlingshofer B, Scherhaufe, S, Silvennoinen K, Soethoudt H, Zübert C, Östergren K: Estimates of European food waste levels, Stockholm, 2016.
- Sumnu SG, Sahin S: Advances in Deep-Fat Frying of Foods. *Contemporary Food Engineering*. CRC Press. ISBN 978-1-4200-5559-7, 6:7, 2008.
- Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju*. Nakladni zavod zvanje, 1972. Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju (tehnologijahrane.com) (Pristup: 30.01.2023.)
- Tabrizi S, Mortazavi SA, Kamalinejad M: An in vitro evaluation of various Rosa damascena flower extracts as a natural antisolaragent. *International Journal of Comparative Sociology* 25: 259–265, 2003.
- UNEP DTIE (engl. United Nations Environment Program-Division of Technology, Industry and Economics), Program za spas ozona, 2002. <https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/NASLOVNE%20FOTOGRAFIJE%20I%20KORI%C5%A0TENI%20LOGOTIPOVI/doc/svatko moze uciniti nesto za spas ozonskog omotaca.pdf> (Pristup: 28.3.2023).
- Varka EM, Tsatsaroni E, Xristoforidou N, Darda AM: Stability of O/W Cosmetic Emulsions Using Rosmarinus officinalis and Calendula officinalis Extracts. *Open Journal of Applied Sciences* 2: 139-145, 2012.

Wagner KH, Kamal-Eldin A, Elmadfa I: Gamma-Tocopherol-An Underestimated Vitamin Ann. *Nutrition Metabolism* 48:169–188, 2004.

WEB 1: UN <https://www.un.org/en/desa/world-population-reach-8-billion-15-november-2022> (Pristup: 27.3.2023.), <https://sdgs.un.org/goals> (Pristup: 27.3.2023.).

WEB 2: Ministarstvo poljoprivrede: Vodič za smanjenje otpada od hrane u primarnoj proizvodnji, ISBN 978-953-6718-34-4 (e-knjiga), Zagreb, 2021. [Vodic za smanjenje otpada od hrane u primarnoj proizvodnji.pdf \(gov.hr\)](#) (Pristup: 21.02.2023.).

WEB 3: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/cro190446.pdf>; (Pristup: 24.3.2023.)

WEB 4: Mintel, Market Intelligence agency, [www.mintel.com](http://www.mintel.com) (Pristup: 20.2.2023.)

WEB 5: Food and Agriculture Organization of the United Nations. The Annual Production of Dry Chillies and Peppers Reports from United Nations. Available online: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (Pristup: 15.02.2023.).

WEB 6: Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu: Sortna lista Republike Hrvatske, 2023. <https://www.hapih.hr/csr/sortne-liste/> (Pristup: 17.01.2023.).

WEB 7:UREDBA KOMISIJE (EEZ) br. 2568/91 od 11. srpnja 1991. o karakteristikama maslinovog ulja i ulja komine maslina te o odgovarajućim metodama analize <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=celex%3A31991R2568> (Pristup: 01.04.2023.)

WEB 8: Pravilnik o jestivim uljima i mastima, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_01\\_11\\_229.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_11_229.html) (Pristup: 22.03.2023.)

WEB 9: [Results Database-Gematria Test Lab-The specialist for free radical research \(gematria-test-lab.com\)](http://gematria-test-lab.com) (Pristup: 17.01.2023.).

WEB 10: Shepherd GM: (2011) Neurogastronomy: How the Brain Creates Flavor and Why It Matters, Columbia University Press, ISBN 9780231530316, 2011. <https://www.perlego.com/book/2450569/neurogastronomy-how-the-brain-creates-flavor-and-why-it-matters-pdf> (Pristup: 24.03.2023.).

WEB 11: UREDBA (EZ) br. 1924/2006 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 20. prosinca 2006. o prehrabnenim i zdravstvenim tvrdnjama koje se navode na hrani <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1924&qid=1682505523335> (Pristup: 03.04.2023.).

WEB 12: UREDBA KOMISIJE (EU) br. 432/2012 od 16. svibnja 2012. o utvrđivanju popisa dopuštenih zdravstvenih tvrdnji koje se navode na hrani, osim onih koje se odnose na smanjenje rizika od bolesti te na razvoj i zdravlje djece <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=celex%3A32012R0432> (Pristup: 16.03.2023.)

## 7. Literatura

---

- White PJ i Armstrong LS: Effect of selected oat sterols on the determination of heated soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63: 525 – 529, 1986.
- Wood C, Murphy E: Sunscreens efficacy. *Global Cosmetic Industry* 167: 38-44, 2000.
- Wotton-Beard PC, Ryan L: Improving public health: The role of antioxidant-rich fruit and vegetable beverages. *Food Research International* 44: 3135-3136, 2011.
- Yilmaz E, Arsunar ES, Aydeniz B, Güneşer O: Cold pressed capia pepper seed (*Capsicum annuum* L.) oils: composition, aroma and sensory properties. *European Journal of Lipid Science Technology* 117: 1016-1026, 2015.
- Yilmaz E, Bostancı H, Ok S: Valorization of Capia Pepperseed Flour-II: Sensory Properties and Storage Stability of the New Spreadable Pastes. *Waste Biomass Valorization* 10: 3163–3171, 2018.
- Yilmaz E: Valorization of Capia Pepperseed Flour in Breakfast Sauce Production. *Waste Biomass Valorization* 11: 6803–6813, 2020.
- Yu L, Parry JW, and Zhou K: Oils from Herbs, Spices, and Fruit Seeds U: Edible Oil and Fat Products Speciality Oils and Oil products- *Bailey's industrial oil&fat products 6th edition* (ur. Fereidoon Shahidi), str. 241-248, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- Zeb A, Mehmood S: Carotenoids contents from various sources and their health applications. *Pakistan Journal of Nutrition* 3(3): 199-204, 2004.
- Zhang RY, Liu HM, Wang XD: Characterization of fragrant oil extracted from pepper seed during subcritical propane extraction. *LWT-Food Science and Technology* 110: 110-116, 2019.
- Zhang Z-Q, Cao W-T, Liu J, Cao Y, Su Y-X, Chen Y-M: Greater serum carotenoid concentration associated with higher bone mineral density in Chinese adults. *Osteoporosis International* 27: 1593–1601, 2016.

## **8. PRILOZI**

**PRILOG 1 Focaccia sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehniku „pečenje“**

Sastojci:

280 g glatkog brašna Podravka

280 g oštrog brašna Podravka

10 g soli

1 suhi kvasac Dolcela (7 g)

450 g mlake vode

maslac za mazanje

4 žlice ulja sjemenki paprike sezona 2021.

sol za posipanje

Priprema:

U velikoj posudi pomješano je brašno, sol i instant kvasac, te je dodana voda. Pomoću silikonske lopatice miješano je dok se tekućina nije upila i sastojci stvorili ljepljivu kuglu tijesta. Površina tijesta lagano je premazana uljem sjemenki paprike (1 žlica). Posuda je prekrivena vlažnom kuhinjskom krpom ili plastičnom folijom i stavljena u hladnjak na najmanje 12 sati ili čak tri dana. Tijesto je izvađeno iz hladnjaka i odvojeno pomoću dvije vilice od stijenki posude, te povučeno prema sredini. Okretanjem posude u četvrtinama okretaja tijesto je oblikovano u grubu kuglu. Posuda za pečenje (cca 23 x 33 cm) premazana je maslacem, pa potom sa 2 žlice ulja sjemenki paprike, prebačeno je u nju tijesto i ostavljen da se diže na sobnoj temperaturi 3 do 4 sata. Rešetka pećnice postavljena je na sredinu pećnice, te je pećnica zagrijana na 220 °C. Tijesto je preliveno ostatkom ulja sjemenki paprike. Rukamo natrljanim sa uljem tijesto je lagano utisnuto kako bi se stvorila duboka udubljenja. Posuda za pečenje bila je ispunjena tjestom. Tijesto je posuto sitnom morskom soli. Posuda za pečenje sa tjestom je položena u pećnicu i pečenje je trajalo 25 do 30 minuta, dok donja strana ne nije postala zlatna i hrskava.

Nakon pečenja tijesto je izvađeno iz pećnice i focaccia je prebačna na rešetku za hlađenje. Hlađenje je trajalo 10 minuta prije rezanja i posluživanja.



Focaccia sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehnika „pečenje“ (Podravka d.d.)

**PRILOG 2 Rižoto od kukuruza sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehnika „pirjanje“**

Sastojci:

1,5 L pilećeg ili povrtnog temeljca

2 žlice maslaca

2 žlice ulja sjemenki paprike sezona 2021.

1 poriluk, samo bijeli i svijetlozeleni dio sitno narezani

sol i papar

220 g arborio riže Zlatopolje

125 mL suhog bijelog vina

160 g kukuruza šećerca

20 g parmezana

Priprema:

Povrtni ili pileći temeljac zakuhan je u loncu, te se držao na laganoj vatri do pripreme rižota. Zagrijana je 1 žlica maslaca i 1 žlicu ulja sjemenki paprike u širokoj tavi na srednje niskoj temperaturi. Dodan je na kolutove nasjeckan poriluk i pirjanje poriluka je trajalo oko 6 minuta dok nije omekšan uz povremeno miješanje. Pred kraj pirjanja je posoljen i popapren. Dodana je riža i kuhanu uz miješanje dok zrna nisu postala lagano prozirna. Usipano je vino i kuhanu uz miješanje dok nije isparilo, otprilike 1 do 2 minute. U smjesu s rižom dodana je punu grabilica vrućeg temeljca i kuhanu uz

stalno miješanje dok riža nije upila sav temeljac. Nastavljeno je kuhanje uz dodavanje pune grabilice temeljca kad god je smjesa riže izgledala suho, uz neprestano miješanje. Na pola kuhanja dodan je kukuruz. Nastavljeno je kuhanje do utroška temeljca, te dok riža nije postala kremasta i mekana, tj. ukupno 30 do 40 minuta. Rižoto je uklonjen sa vatre i umiješan je parmezan, žlica maslaca i ulja sjemenki paprike. Jelo je prekriveno i ostavljeno stajati 5 minuta prije posluživanja.



Rižoto od kukuruza sa uljem sjemenki paprike-kulinarska tehniku „pirjanje“ (Podravka d.d.)

### **PRILOG 3 Salata od tri graha-aplikacija ulja kao „hladna primjena-salatno ulje“**

Sastojci:

- 1 limenka (400 g) crvenog graha Podravka (ocijeđenog i ispranog)
- 1 limenka (400 g) slanutka Podravka (ocijeđenog i ispranog)
- 1 limenka (400 g) zelenih mahuna Podravka (ocijeđenih i ispranih)
- ½ ljubičastog luka, vrlo tanko narezanog
- 80 ml jabučnog octa
- 2 žlice šećera
- 60 mL ulja sjemenki paprike sezona 2021.
- ½ žličice soli
- ¼ žličice papra

Priprema:

U maloj posudi pjenasto je izmiješan jabučni ocat, šećer, ulje sjemenki paprike, sol i papar. Dobiveni preljev preliven je preko graha, luka, slanutka i mahuna, te je sve zajedno izmiješano. Posuda sa salatom je prekrivena i stavljena u hladnjak najmanje 2 sata prije posluživanja.



Salata od tri graha-aplikacija ulja kao „salatno ulje“ (Podravka d.d.)

#### **PRILOG 4 Pohani kruh-kulinarska tehniku „prženja“**

Sastojci:

4 velika jaja

50 ml tekućeg jogurta

sol i papar

6-8 kriški tosta ili kruha

ulje sjemenki paprike za prženje sezona 2021.

Priprema:

U dubokom tanjuru umućena su jaja, jogurt, sol i papar. Ulje sjemenki paprike je zagrijano u većoj tavi pa je kruh umočen u pripremljenu smjesu i pržen oko minuti sa svake strane ili dok nije postao zlatno žute boje.



Pohani kruh-kulinarska tehniku „prženja“ (Podravka d.d.)

**PRILOG 5 Hummus sa uljem sjemenki paprike-aplikacija ulja kao „hladna primjena-začinsko ulje“**

Sastojci:

1 limenka (400 g) slanutka Podravka (ocijeđenog i ispranog)

60 mL svježe iscijeđenog soka limuna

60 mL tahini paste

1 manji češanj češnjaka, protisnuti

30 mL ulja sjemenki paprike sezona 2021.

$\frac{1}{2}$  žličice kumina

Sol

Priprema:

U posudi multipraktika pomiješana je tahini pasta i limunov sok, miješanje je trajalo oko 30 sekundi. U pripremljenu smjesu dodano je ulje sjemenki paprike, češnjak, kumin i  $\frac{1}{2}$  žličice soli. Miješanje je trajalo oko 60 sekundi dok se svi sastojci nisu stopili i ujednačili. Dodana je polovica količine slanutka i miješano 1 minutu. Zatim je dodana preostala količina slanutka i miješanje je trajalo još 1-2 minute dok nije dobivena glatka gusta masa.



Hummus sa uljem sjemenki paprike – aplikacija ulja kao „začinsko“ ulje (Podravka d.d.)

**PRILOG 6 UPITNIK ZA DESKRIPTIVNI PROFIL QDA – SENZORSKA ANALIZA  
ULJE OD SJEMENKI PAPRIKE U1 i U2****UPUTE ZA OCJENJIVANJE ULJA:**

Ulje treba pažljivo promotriti nasuprot svjetlosti, promućkavši ga unutar bočice kako bi mu procijenili tečnost;

Uzorak zatim pomirisati i uočiti sva ugodna i neugodna svojstva

Zatim dlanom zagrijati ulje u pokrivenoj čašici, srknuti malo ulja istovremeno udišući zrak najprije polagano i nježno, a zatim odlučno, na način da se rasprši u usnoj šupljini;

Na kratko odmoriti usta lagano trljajući jezik o nepce;

Srknuti zrak kroz poluotvorene usne dok se ulje još nalazi između jezika i nepca;

Više puta ponoviti postupak počevši od točke 3 (zagrijavanje), zadržati ulje u ustima najmanje 20 sekundi; Progutati ulje; Nastavivši pomicanje jezika o nepce, pažljivo procijeniti povratno-mirisna svojstva i zaostali film.

**Ocjenujete IZGLED I MIRIS uzorka**

Bistrina

bistro izrazito mutno

---

Boja (jantarna, žuto-narančasta)

izrazito svjetla tamna, žuto-smeđa

---

Miris paprike (sjemenki paprike)

slabo izrazito

---

Miris pečenog

slabo izrazito

---

Miris na staro

slabo izrazito

---

Miris na plijesan

slabo izrazito

---

Užegli miris

slabo izrazito

**Ocenjujete OKUS uzorka**

Gorčina

slabo izrazito

Okus paprike (sjemenki paprike)

slabo izrazito

Okus kikirikija

slabo izrazito

Okus pečenog

slabo izrazito

Okus maslaca

slabo izrazito

Užegli okus

slabo izrazito

Naknadni okus

slabo izrazito

**Ocenjujete TEKSTURU uzorka**

Viskoznost

rijetko gusto

Film u ustima

nema ga      gusti sloj

**PRILOG 7 UPITNIK DESKRIPTIVNI PROFIL QDA UMAKA NA BAZI POVRĆA UP1  
I UP2 – SENZORSKA ANALIZA**

BOJA

narančasta smeđa



VIZUALNA KONZISTENCIJA

glatko grubo



IZGLED POVRŠINE

sjajno mat



MIRIS OCTA

jak slab



MIRIS PAPRIKE

jak slab



OŠTRINA MIRISA

nije izražena izražena



PJESKAVOST

nije izražena izražena



KONZISTENCIJA U USTIMA

meko / lagano tvrdo / teško



OSJEĆAJ ISPUNJENOSTI U USTIMA

meko/lagano tvrdo/teško



SLANOST

slaba izražena



KISELOST

slaba izražena



GORČINA

slaba izražena



TRPKOST

nije trpko      trpko

PIKANTNOST

slaba izražena



OKUS PAPRIKE

slab izražen



OKUS ZAČINA

slab izražen



SLATKOĆA

slab izražen



NAKNADNI OKUS

slab izražen



## PRILOG 8 UPITNIK DESKRIPTIVNI PROFIL QDA - OCJENJIVANJE ULJA U PRŽENIM KRUMPIRIMA

Krumpirići su prženi u dva različita ulja.

Vaš je zadatak uočiti ima li razlike u prženim krumpirićima s obzirom na ta različita ulja. Fokusirajte se na dojam/okus ulja u krumpirićima i ima li kakvih negativnih svojstava.

Sve što uočite, a nije navedeno na skali napišite u Komentaru.

Ocenjujete uzorak **295**.

Boja krumpirića

izrazito svijetla      tamna, žuto-smeđa



Miris ulja u krumpirićima

slabo izrazito

Miris prženog/pečenog u krumpirićima

slabo izrazito

Miris dima/zagorenog u krumpirićima

slabo izrazito

Užegli miris u krumpirićima

slabo izrazito

Okus ulja krumpirića

slabo izrazito

Gorčina ulja u krumpirićima

slabo izrazito

Okus prženog ulja u krumpirićima

slabo izrazito

Okus dima/zagorenog u krumpirićima

slabo izrazito

Užegli okus ulja u krumpirićima

slabo izrazito

Tekstura krumpirića

gnjecava, mekana čvrsta

Naknadni okus ulja u krumpirićima

slabo izrazito

## PRILOG 9 UPITNIK ZA PRIHVATLJIVOST UMAKA NA BAZI POVRĆA - HEDONISTIČKA SKALA

Kušajte uzorak **3** i ocijenite prihvatljivost ukupnog dojma i pojedina senzorska svojstva.

Molimo naznačite koliko vam se uzorak SVIĐA ili NE SVIĐA.

izrazito mi se ne sviđa Vrlo mi se ne sviđa

1. Izrazito mi se ne sviđa
2. Vrlo mi se ne sviđa
3. Osrednje mi se ne sviđa
4. Djelomično mi se ne sviđa
5. Niti mi se sviđa, niti ne
6. Djelomično mi se sviđa
7. Osrednje mi se sviđa
8. Vrlo mi se sviđa
9. Izrazito mi se sviđa

Ocijenite pojedina svojstva uzorka:

Kušajte uzorak **1** i ocijenite prihvatljivost ukupnog dojma i pojedina senzorska svojstva.

Molimo naznačite koliko vam se uzorak SVIĐA ili NESVIĐA.

	Izrazito mi se ne sviđa	Ne sviđa mi se	Niti mi se sviđa, niti ne	Sviđa mi se	Izrazito mi se sviđa
BOJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
MIRIS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
KONZISTENCIJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
NAKNADNI OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

1. Izrazito mi se ne sviđa
2. Vrlo mi se ne sviđa
3. Osrednje mi se ne sviđa
4. Djelomično mi se ne sviđa
5. Niti mi se sviđa, niti ne
6. Djelomično mi se sviđa
7. Osrednje mi se sviđa
8. Vrlo mi se sviđa
9. Izrazito mi se sviđa

Ocijenite pojedina svojstva uzorka:

Kušajte uzorak **2** i ocijenite prihvatljivost ukupnog dojma i pojedina senzorska svojstva.

Molimo naznačite koliko vam se uzorak SVIĐA ili NE SVIĐA.

1. Izrazito mi se ne sviđa
2. Vrlo mi se ne sviđa
3. Osrednje mi se ne sviđa
4. Djelomično mi se ne sviđa
5. Niti mi se sviđa, niti ne
6. Djelomično mi se sviđa
7. Osrednje mi se sviđa
8. Vrlo mi se sviđa
9. Izrazito mi se sviđa

**Vaša dob:**

19 - 24	25 - 29	30 - 34	35 - 39	40 - 44	45 - 49	50 - 54	55 - 60	> 60
<input type="radio"/>								

**Vaš spol:**

Mu&scaron;ki  
Ženski

	Izrazito mi se ne sviđa	Ne sviđa mi se	Niti mi se sviđa, niti ne	Sviđa mi se	Izrazito mi se sviđa
BOJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
MIRIS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
KONZISTENCIJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
NAKNADNI OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

## **PRILOG 10 OCJENJIVANJE ULJA OD SJEMENKI PAPRIKE UPUTE ZA KUŠANJE ULJA**

Uzmite čašicu u ruku (obuhvatite ju cijelom šakom) i bez skidanja folije zadržite u ruci 10 sekundi kako bi se ulje zagrijalo.

Lagano zarotirajte čašicu da promiješate ulje, skinite foliju, pomirišite, kušajte i ocijenite.

Kako vam se sviđaju navedena svojstva uzorka?

	izrazito mi se ne sviđa	ne sviđa mi se	niti sviđa,niti ne sviđa	sviđa mi se	izrazito mi se sviđa
BOJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
MIRIS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

GUSTOĆA	<input type="radio"/>				
NAKNADNI OKUS	<input type="radio"/>				

**OCJENITE UKUPNI DOJAM UZORKA UZIMAJUĆI U OBZIR SVE PARAMETRE KVALITETA.**

- 9 - naročito visoko poželjan
- 8 - visoko poželjan
- 7 - osrednje poželjan
- 6 – neznatno poželjan
- 5 - neutralan
- 4 - neznatno nepoželjan
- 3 - osrednje nepoželjan
- 2 - visoko nepoželjan
- 1 - naročito visoko nepoželjan

**Komentar:**

**Jeste li imali priliku kušati ulje od sjemenki paprike?**

- DA
- NE

**U koliko bi vam ovo ulje bilo dostupno, za što bi ga najviše koristili ?**

- salatu
- juhu
- varivo
- canape
- tost

**Koliko bi bili spremni platiti za bočicu od 200 ml. ovog ulja? ( napišite u Kn)**

**Koja od navedenih ulja koristite ?**

- ulje sezama
- ulje lješnjaka

ulje oraha ulje avokada ulje kikirikija ulje ind.konoplje ulje sjemenki grožda**Neko drugo? Upišite koje?****SPOL** muški ženski**DOB** 25-30 godinu 31-40 godinu 41-50 godina >50 godina**PRILOG 11 UPITNIK ZA OCJENU JELA S ULJEM OD SJEMENKI PAPRIKE /  
GASTRONOMIJA METODOM JAR**

Pred Vama se nalazi 5 različitih jela za čiju pripremu je korišteno ulje od paprike.

Ulje od paprike je u potpunosti zamijenilo ulje suncokreta ili drugu masnoću koja se uobičajeno koristi u pripremi ovih jela.

Ulje od paprike je korišteno za prženje, pečenje, pirjanje ili začinjavanje ovih jela, onako kako je uobičajeno u njihovoј pripremi.

Molimo da kušate i ocijenite ova jela.

**Koliko vam se sviđaju navedena svojstva ovog jela?**

	izrazito mi se ne sviđa (1)	ne sviđa mi se(2)	niti sviđa,niti ne sviđa(3)	sviđa mi se(4)	izrazito mi se sviđa (5)
BOJA	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
MIRIS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
OKUS U C.IELINI	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
NAKNADNI OKUS	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

**Ocijenite UKUPNI DOJAM jela uzimajući u obzir sve parametre kvalitete.**

9 - naročito visoko poželjan

8 - visoko poželjan

7 - osrednje poželjan

6 – neznatno poželjan

5 - neutralan

4 - neznatno nepoželjan

3 - osrednje nepoželjan

2 - visoko nepoželjan

1 - naročito visoko nepoželjan

**Kada usporedite ovo jelo s istim jelom pripremljenim s uljem koje obično koristite, ovo jelo vam je:**

Puno lošije    Malo lošije    Isto kao i s običnim uljem    Malo bolje    Puno bolje  
SPOL

muški ženski

DOB

30-35 god

36-40 god

41-45 god

46-50 god

>50 god