

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Judita KOVAČ

**MAŠČOBNOKISLINSKA SESTAVA GROZDNIH PEČK
RAZLIČNIH SORT GROZDJA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**CONTENT OF FATTY ACIDS IN THE SEEDS OF A DIFFERENT
GRAPE CULTIVARS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija živilske tehnologije. Opravljeno je bilo v laboratoriju Katedre za tehnologije rastlinskih živil Oddelka za živilstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za živilstvo je za mentorja diplomske naloge imenovala doc. dr. Rajka VIDRIHA, in za recenzentko prof. dr. Terezijo GOLOB.

Mentor: doc. dr. Rajko Vidrih

Recenzentka: prof. dr. Terezija Golob

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Judita Kovač

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)

ŠD	Dn
DK	UDK 634.8 : 543.635.3(043)=863
KG	grozdje / grozdne pečke / kemijska sestava / maščobe / maščobne kisline / vsebnost vode
AV	KOVAČ, Judita
SA	VIDRIH, Rajko (mentor) / GOLOB, Terezija (recenzentka)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
LI	2006
IN	MAŠČOBNO KISLINSKA SESTAVA GROZDNIH PEČK RAZLIČNIH SORT GROZDJA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 38 s., 17 pregl., 5 sl., 31 vir.
IJ	sl
JI	sl / en
AI	

Namen naloge je bil določiti maščobno kislinsko sestavo ter vsebnost vode in skupnih maščob v pečkah različnih vrst grozdja. Analizirali smo 15 vzorcev dvanajstih različnih vrst grozdja: Laški rizling, Rumeni muškatac, Zelen, belo namizno grozdje, rdeče namizno grozdje, Šmarnica, rdeče grozdje neznanega porekla, Cabernet sauvignon, Merlot, Pinela, Modri pino in Žametna črnina. Pečke so vsebovale od 5,78 g/100 g do 8,00 g/100 g vode ter od 8,6 g/100 g do 17,63 g/100 g maščob v suhi snovi. Največ maščob so vsebovale pečke rdečih vrst (povprečno 16,61 g/100 g v suhi snovi), najmanj pa pečke belih vrst (povprečno 10,63 g/100 g v suhi snovi). Maščobne kisline, ki smo jih določali, so linolna (51,52 ut. % do 74,66 ut. %), oleinska (od 13,13 ut. % do 23,75 ut. %), palmitinska (od 6,64 ut. % do 15,62 ut. %), stearinska (od 3,00 ut. % do 8,78 ut. %) in linolenska kislina (od 0,29 ut. % do 0,85 ut. %). Pečke belih vrst so v primerjavi s pečkami rdečih in namiznih vrst vsebovale večji delež palmitinske, stearinske in oleinske kisline, medtem ko so pečke rdečih in namiznih vrst v primerjavi s pečkami belih vrst vsebovale več linolne in linolenske kisline.

KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)

DN Dn
DC UDK 634.8 : 543.635.3(043)=863
CX grapes / grape seeds / chemical composition / fats / fatty acids / water content
AU KOVAČ, Judita
AA VIDRIH, Rajko (supervisor) / GOLOB, Terezija (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB Univ. of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Technology
PY 2006
TI CONTENT OF FATTY ACIDS IN THE SEEDS OF DIFFERENT GRAPE CULTIVARS
DT Graduation Thesis (University studies)
NO IX, 38 p., 17 tab., 5 fig., 31 ref.
LA sl
AL sl / en
AB

The main objective of thesis was to determine fatty acid composition of grape seeds. In our research 15 samples were analyzed from 12 different cultivars of grape: Riesling, Rumeni muškat, Zelen, white table grapes, red table grapes, Šmarnica, Cabernet Sauvignon, Merlot, Pinela, Pino Noir and Žametna črnina. Beside fatty acids the content of water and total fats were also determined. Grape seeds contained from 5,78 g/100 g to 8,6 g/100 g of water and from 8,6 g/100 g to 17,63 g/100 g of total fat. Seeds from white grape contained higher amount of palmitic, stearic and oleic fatty acid than seed from red and table grapes. The fatty acid composition in grape seeds ranged as follows: linoleic (51,52 ut. % do 74,66 ut. %), oleic (od 13,13 ut. % do 23,75 ut. %), palmitic (od 6,64 ut. % do 15,62 ut. %), stearic (od 3,00 ut. % do 8,78 ut. %) and linolenic fatty acid (od 0,29 ut. % do 0,85 ut. %). The total average fat content in the grape seeds from red grapes (16,61 g/100 g) was higher than contents of the seeds from white (13,82 g/100 g) and table grapes (10,63 g/100g). On the other hand seeds from red and table grapes contained higher amount of linoleic and linolenic fatty acid than seeds from white grapes.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
1.1 HIPOPTEZI.....	2
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 VINSKA TRTA.....	2
2.2 GROZD-PLOD VINSKE TRTE.....	2
2.2.1 Maščobe v grozdju.....	3
2.2.2 Sestava grozdnih pečk.....	6
2.3 MAŠČOBE V PREHRANI.....	7
2.3.1 Nasičene maščobne kisline.....	8
2.3.2 Nenasičene maščobne kisline.....	10
2.4 SPLOŠNO O RASTLINSKIH OLJIH IN NJIHOVI SESTAVI.....	12
2.5 OLJE IZ GROZDNIH PEČK.....	12
2.6 SESTAVA IN LASTNOSTI OLJA IZ GROZDNIH PEČK.....	12
2.6.1 Maščobnokislinska sestava olja iz grozdnih pečk.....	13
2.6.2 Neumiljive snovi.....	14
2.6.2.1 Fenolne spojine.....	14
2.6.2.2 Steroli.....	14
2.6.2.3 Tokoferoli in tokotrienoli.....	15
2.7 PRIDOBIVANJE IN UPORABA OLJA IZ GROZDNIH PEČK.....	16
2.7.1 Ekstrakcija s heksanom.....	17
2.7.2 Estrakcija s superkritičnim fluidom.....	18
2.7.3 Možnosti uporabe olja iz grozdnih pečk.....	19
3 MATERIAL IN METODE DELA	20
3.1 PRIPRAVA VZORCEV.....	20
3.2 ANALIZE.....	20
3.2.1 Določanje vsebnosti vode.....	20
3.2.2 Določanje vsebnosti skupnih maščob.....	21
3.2.3 Določanje vsebnosti posameznih maščobnih kislin.....	22
3.2.3.1 Plinska kromatografija.....	24
3.3 STATISTIČNA ANALIZA.....	25
4. REZULTATI	26
4.1 VSEBNOST VODE V PEČKAH ANALIZIRANIH VRST GROZDJA.....	26

4.2	VSEBNOST MAŠČOBE V GROZDNIH PEČKAH ANALIZIRANIH VRST GROZDJA.....	27
4.3	VSEBNOST POSAMEZNIH MAŠČOBNIH KISLIN V GROZDNIH PEČKAH RAZLIČNIH VRST GROZDJA.....	28
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	32
5.1	RAZPRAVA.....	32
5.1.1	Vsebnost vode.....	32
5.1.2	Vsebnost skupnih maščob.....	32
5.1.3	Vsebnost posameznih maščobnih kislin.....	33
5.2	SKLEPI.....	34
6	POVZETEK.....	35
7	VIRI.....	36

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Maščobno kislinska sestava v grozdni pečki (Miele in sod., 1993).....	4
Preglednica 2: Maščobno kislinska sestava v perikarpu grozdne jagode (Miele in sod., 1993).....	4
Preglednica 3: Maščobno kislinska sestava kožice grozdne jagode.....	5
Preglednica 4: Priporočila Svetovne zdravstvene organizacije za količino in kakovost maščob v prehrani odraslih (WHO, 1994).....	7
Preglednica 5: Nasičene maščobne kisline hrane, njihov fiziološki učinek in vloga (Salobir, 2001).....	8
Preglednica 6: Najpogostejše nasičene maščobne kisline (Perkins, 1991).....	9
Preglednica 7: Količinsko in fiziološko pomembne nenasičene maščobne kisline hrane, njihov fiziološki učinek in vloga (Salobir, 2001).....	10
Preglednica 8: Najpogostejše nenasičene maščobne kisline (Min in Bradley, 1992).....	11
Preglednica 9: Maščobno kislinska sestava olja iz grozdnih pečk (Molero Gomez in sod., 1996).....	13
Preglednica 10: Faktorji F_{Ai} za preračun MEMK v maščobne kisline.....	23
Preglednica 11: Vsebnost vode v pečkah različnih vrst grozdja (g/100 g vzorca).....	26
Preglednica 12: Vsebnost maščob v suhi snovi v pečkah različnih vrst grozdja (%).....	27
Preglednica 13: Povprečne vsebnosti posameznih maščobnih kislin v pečkah različnih vrst grozdja.....	28
Preglednica 14: Deleži maščobnih kislin, vsebnost vlage in skupnih maščob v pečkah različnih vrst grozdja z izračunanimi osnovnimi statističnimi parametri.....	29
Preglednica 15: Vpliv vrste grozdja na maščobno kislinsko setavo, vsebnost vlage in skupnih maščob v pečkah ($x \pm so$, Duncanov test, $\alpha = 0,05$).....	30
Preglednica 16: Vsebnost posameznih maščobnih kislin, vlage in skupnih maščob glede na razdelite vrst grozdja na bele vrste, rdeče vrste in namizno grozdje.....	32
Preglednica 17: povprečna vsebnost posameznih maščobnih kislin – primerjava lastne raziskave z podatki iz literature (ut.%).....	34

KAZALO SLIK

Slika 1: Grozd kultivarja Merlot.....	3
Slika 2: Približna sestava grozdne pečke (Tobar in sod., 2005).....	6
Slika 3: Strukturna formula tokoferolov (Eitenmiller, 1997).....	15
Slika 4: Olje iz grozdnih pečk italijanskega proizvajalca Carapelli.....	17
Slika 5: Delež maščobnih kislin (ut. %) v lipidih grozdnih pečk.....	30

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

GC	plinska kromatografija (gas chromatography)
HDL	lipoproteini visoke gostote
LDL	lipoproteini nizke gostote
MEMK	metilni estri maščobnih kislin
SAS/STAT	programski paket za statistično obdelavo podatkov

1 UVOD

Vinska trta spada v družino *Vitis vinifera*. Po do sedaj znanih raziskavah naj bi trto gojili na Kavkazu že pred 4000 leti, na današnji tromeji med Turčijo, Rusijo in Iranom. Od tam naj bi se tudi razširila po celem svetu (Podbršček, 2004).

Stoletja je človek spoznaval, kje vinska trta dobro uspeva in rodi. Potujoči trgovci, vojščaki, posvetna in cerkvena gosposka so prenašali iz kraja v kraj vedno nove vrste trt, dobre in slabe, primerne in neprimerne ter tako širili število vrst in zvrsti trte. Nekatere izmed vrst so dale dobro vino, druge le veliko grozdja in slabše vino. Na nekaterih trtah grozdje ni dozorelo, nekatere je uničil zimski mraz. Tako je na eni strani odbiral najboljše trte človek, na drugi strani narava (Colnarič, 1991).

Maščobe v semenih sadja in v samem sadežu se tekom dozorevanja znatno spreminjajo, tako kvantitativno kot kvalitativno. Lipidi rastlin imajo pomembno vlogo v sestavi in funkciji celične membrane (Miele in sod., 1993). Glavni rastlinski lipidi so olja, voski in fosfolipidi. Olja so kot rezervni lipidi najpogostejša v semenih, kjer se v obliki kemične energije porabljajo med kalitvijo semen. Fosfolipidi so sestavljeni lipidi, kjer je ena od molekul maščobnih kislin nadomeščena s skupino, ki vsebuje fosfat ali dušik. Fosfolipidi so vrsta lipidov, ki tvorijo fosfolipidni dvosloj celične membrane. Struktura voskov pa je odvisna od rastline, ki jih izdeluje. Voski, ki sestavljajo zunanjo plast listov, plodov in zelenih stebel so epikutikularni voski in imajo zaščitno funkcijo (Dermastia, 1995). Ni mnogo znanega o vlogi lipidov v enologiji, razen določenih lipidov za katere je znano, da so prekurzorji aromatskih substanc. Prav tako lahko lipidi iz zdrobljenih oz. poškodovanih pečk zelo poslabšajo kvaliteto bodočega vina (Miele in sod., 1993).

Olje iz grozdnih pečk pridobivajo s postopkom, ki vključuje segrevanje, stiskanje in ekstrakcijo. Nekateri viri poročajo, da so olje iz grozdnih pečk pridelovali v Franciji že za časa Napoleona v začetku 16. stoletja. Služil pa naj bi kot svetilno olje (Wikipedia, 2006).

Olje iz grozdnih pečk ima zelo nizko vsebnost nasičenih maščobnih kislin in je bogato z vitamini in minerali. Zaradi visoke vsebnosti vitamina E je zelo stabilno olje. Njegova točka dimljenja je pri 216 °C. Ima prijeten okus po oreščkih in je lahko prebavljivo. Naštete lastnosti so vplivale na to, da je to olje postalo priljubljeno tudi v kulinariki (Tobar in sod., 2005).

Olje iz grozdnih pečk uporablja tudi kozmetična industrija. Olje ima namreč vlažilne in negovalne lastnosti. Ker se dobro vpija v kožo in ne pušča mastnih madežev, ga veliko uporabljajo tudi maserji pri masažah (Tobar in sod., 2005).

1.1 HIPOTEZI

- pečke različnih kultivarjev grozdja imajo različno maščobno kislinsko sestavo,
- pečke vsebujejo prehransko pomembne n-6 in n-3 maščobne kisline.

2 PRELED OBJAV

2.1 VINSKA TRTA

Trta je vzpenjalka, ki se v naravi razrašča po drevju in grmovju v velike višine in široke oblike. V vinogradih in na vrtovih ji vzdržujemo primerno obliko z rezjo, da ne bi zdivjala. Z rezjo ji uravnavamo rast, rodnost in kakovost grozdja. Z gojitvenimi oblikami in oporo ter drugimi ukrepi ustvarjamo možnost za gospodarsko izrabo njenih lastnosti.

Kot vsaka druga rastlina ima trta podzemne in nadzemne dele. Podzemne sestavljajo podzemno deblo (podlaga) s koreninjem, nadzemne pa deblo, veje (kraki, kordoni) ter rozge oziroma mladice. Na enoletnih poganjkih (mladicah) so listi, zalistniki, vitice, očesa in cvetje oziroma grozdiči (Colnarič in Vrabl, 1991).

Trta je večletna rastlina, ki zahteva določene podnebne značilnosti, to je osvetlitev, toploto, vodo in zračnost. Z dobro izbiro lege lahko te zahteve trte izboljšujemo. Človek lahko s primerno izbiro vrste in tehnologije omogoči trti najboljše razmere za njeno rast in rodnost (Colnarič in Vrabl, 1991).

2.2 GROZD – PLOD VINSKE TRTE

Po pridelanih količinah sodi grozdje med svetovne prvake in prekaša skupni pridelek banan, pomaranč in jabolk, vendar ga gre več kot tričetrt v vino. O koristnosti grozdja in njegovih produktov je veliko zapisanega. Grozdje vsebuje do 20 % sladkorjev, izmed katerih prevladuje fruktoza, sadne kisline, vse vitamine B-skupine (razen B₁₂) in vitamin C (Cortese, 2000).

Grozdje kot tudi njegovi izdelki (vino, grozdni sok), so pomemben vir polifenolnih antioksidantov v prehrani. Polifenoli so najbolj razširjeni antioksidanti v naši prehrani. Grozdje vsebuje visoke vsebnosti flavonoidov, galne kisline in antocianov. Številne epidemiološke študije kažejo povezavo med uživanjem hrane in pijač, ki vsebujejo visoke vsebnosti flavonoidov in zmanjšanjem nastanka mnogih bolezni modernega življenja, ki jih povzroča oksidativni stres (Vrhovšek, 2001). Poleg tega je v grozdju še fosfor pomemben za živce in možgane, kalcij za zobe in kosti, mangan za kosti in ščitnico, železo za kri, kalij za mišice, prebavila in uravnavanje presežkov natrija kot posledice preslane hrane ter magnezij za srce in mišice (Cortese, 2000).

Grozd je sestavljen iz več jagod. Glede na vrste obstajajo velike razlike v velikosti in obliki grozda, pa tudi v obliki, velikosti in barvi jagode. Le ta visi na pecljiču, ima jagodno kožico, meso s sokom in pečke. Teža grozdov se giblje, glede na vrsto in letino,

od 60 do 2000 g, pecljevina predstavlja 3 do 8 % skupne teže grozda, jagode pa 92 do 97 %. Jagoda vsebuje približno 10 % kože, 86 do 90 % mesa oziroma soka in 3 do 4 % pečk. Pečka je čvrsta in značilne oblike za vrsto, ter vsebuje veliko olj in tanina (Colnarič in Vrabl, 1991).



Slika 1: Grozd kultivarja Merlot

2.2.1 MAŠČOBE V GROZDJU

Lipidi v grozdju sicer niso tako zastopane sestavine kot so ogljikovi hidrati ali beljakovine, vendar so sestavni del grozdne jagode. Njihov delež je zelo pomemben pri oblikovanju primarne cvetice grozdja in kasneje vina. Bogate na olju so predvsem grozdne pečke, vendar maščobe v obliki voskov srečamo tudi na grozdni jagodi. Tu predstavljajo voščeno prevleko, ki ščiti grozdno jagodo pred izparevanjem, kakor tudi pred preveliko zračno vlago in preprečujejo razvoj plesni. Nekaj lipidnih komponent pa vsebuje tudi meso jagod (perikarp) (Wondra, 1992).

Spodnje preglednice prikazujejo vsebnost maščobnih kislin v pečkah (preglednica 1), mesu (preglednica 2) in kožici (preglednica 3) jagod grozdja vrste Cabernet sauvignon.

Preglednica 1: Maščobnokislinska sestava v grozdni pečki (Miele in sod., 1993)

Sistematično ime kisline	Splošno ime kisline	%
dekanijska	kaprična	< 0,1
dodekanojska	lavrinska	< 0,1
tetradekanojska	miristinska	0,1
heksadekanojska	palmitinska	7,0
heksadeka-9-enojska	palmitoleinska	0,1
oktadekanojska	stearinska	4,2
oktadeka-9-enojska	oleinska	9,9
oktadeka-9:12-dienojska	linolna	77,6
oktadeka-9:12:15-trienojska	linolenska	0,6
eikozanojska	arahidinska	0,2
eikoza-9-enojska	gadoleinska	0,2
dokazanojska	behenska	0,1
nenasičene m. kisline		88,4
nasičene maščobne kisline		11,6

Preglednica 2: Maščobnokislinska sestava v perikarpu grozodne jagode (Miele in sod., 1993)

Sistematično ime kisline	Splošno ime kisline	%
dekanijska	kaprična	0,1
hendekanojska	undecilinska	0,1
dodekanojska	lavrinska	0,2
tridekanojska	tridecilinska	0,1
tetradekanojska	miristinska	0,6
tetradeka-9-enojska	miristoleinska	< 0,1
pentadekanojska	pentadecilinska	0,3
heksadekanojska	palmitinska	25,3
heksadeka-9-enojska	palmitoleinska	0,5
oktadekanojska	stearinska	3,4
oktadeka-9-enojska	oleinska	7,7
oktadeka-9:12-dienojska	linolna	35,7
oktadeka-9:12:15-trienojska	linolenska	17,3
eikozanojska	arahidinska	1,8
eikoza-9-enojska	gadoleinska	0,3
dokazanojska	behenska	2,6
tetrakozanojska	lignocerinska	3,0
nenasičene m. kisline		61,6
nasičene maščobne kisline		38,4

Preglednica 3: Maščobnokislinska sestava kože grozdne jagode (Miele in sod., 1993)

Sistematično ime kisline	Splošno ime kisline	%
dekanijska	kaprična	0,1
hendekanojska	undecilinska	0,1
dodekanojska	lavrinska	0,4
tridekanojska	tridecilinska	0,4
tetradekanojska	miristinska	0,7
tetradeka-9-enojska	miristoleinska	0,1
pentadekanojska	pentadecilinska	0,6
heksadekanojska	palmitinska	22,8
heksadeka-9-enojska	palmitoleinska	0,7
oktadekanojska	stearinska	5,0
oktadeka-9-enojska	oleinska	9,7
oktadeka-9:12-dienojska	linolna	33,1
oktadeka-9:12:15-trienojska	α -linolenska	12,1
eikozanojska	arahidinska	3,9
eikoza-9-enojska	gadoleinska	0,2
dokazanojska	behenska	3,7
tetrakozanojska	lignocerinska	5,5
nenasičene m. kisline		56,0
nasičene maščobne kisline		44,0

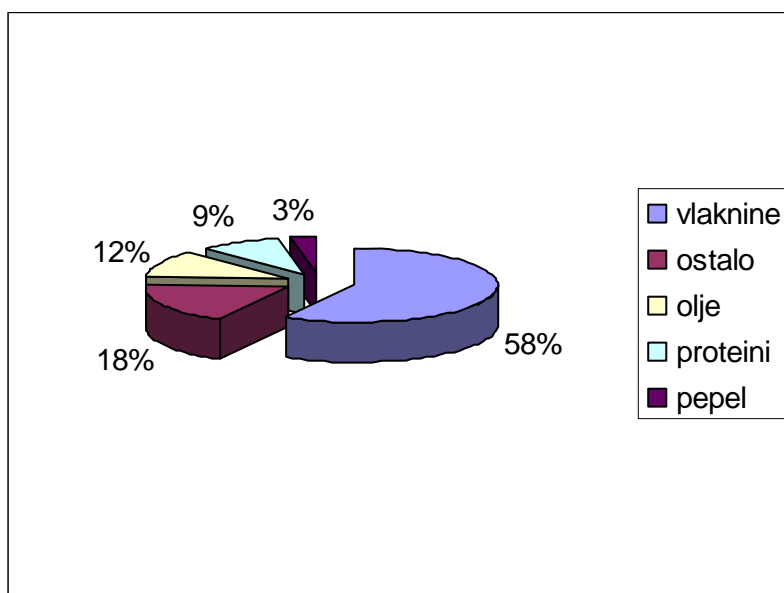
Lipidi v vseh treh delih grozdne jagode so zastopani v obliki glikolipidov, fosfolipidov in nevtralnih lipidov. Pri tem se v koži nahaja največ fosfolipidov (60,6 %), sledijo jim nevtralni lipidi (28,0 %) in glikolipidi (11,4 %). To razmerje je podobno v perikarpu, kjer je prav tako največ fosfolipidov (68,7 %), sledijo nevtralni lipidi (20,5 %) in glikolipidi (10,8 %). V pečkih je največ nevtralnih lipidov (95,6 %) sledijo glikolipidi (3,0 %) in fosfolipidi (1,4 %). Iz tabel 1, 2, in 3 je razvidno, da ima vsak del grozdne jagode svojo specifično maščobnokislinsko sestavo. Vendar je v vseh delih od maščobnih kislin najbolj zastopana linolna kislina. Sledijo oleinska, palmitinska kislina, stearinska in linolenska kislina. Iz tabel je tudi razvidno, da so bile določene še druge maščobne kisline, vendar v precej manjših količinah (Miele in sod., 1993).

2.2.2 SESTAVA GROZDNIH PEČK

Grozne pečke predstavljajo približno 30 % celotne teže grozdnih jagod. Vsaka jagoda navadno vsebuje 4-5 pečk. Grozde pečke so same po sebi zelo trde in vsebujejo navadno od 10-20 % olja, kar je mnogo manj kot ostala semena in oreščki, iz katerih tudi pridobivajo olja. Vsebnost olja oziroma maščob v pečkah je odvisna od vrste, podnebja, rastnih pogojev. Trda ovojnica pečke pa predstavlja tudi svojevrstno prednost. Notranjost pečke je zaradi trde in slabo prepustne ovojnice dobro zaščitena pred vsemi kemikalijami, s katerimi je bila tretirana vinska trta (Vidmar - Andrejašič, 1978).

Poročajo da je vsebnost maščob v pečkah rdečih vrst grozdja večja kot v pečkah belih vrst (Oomah in sod., 1998).

Prav tako naj bi na vsebnost maščob v pečkah vplivala vsebnost sladkorja v grozdnih jagodah. In sicer višja kot je vsebnost sladkorja v grozdnih jagodah višja je vsebnost maščob v pečkah (Oomah in sod., 1998).



Slika 2: Približna sestava grozde pečke (Tobar in sod., 2005)

Velik del (58 %) pečk predstavljajo surove vlaknine, okrog 9 % beljakovine, 3 % pepel in 18 % ostale sestavine pečk. Med slednje spadajo tudi fenolne spojine, steroli, tokoferoli.

Endosperm pečk lahko vsebuje celo 10-20 % olja. To so predvsem gliceridi linolne, oleinske, palmitinske, stearinske in linolenske kisline. Grozde pečke so z vidika oljarstva zanimiva surovina za pridobivanje olja, ki je zelo bogato na vitaminu E (tokoferolu), saj ga vsebujejo v podobnih koncentracijah kot pšenični kalčki. Pri proizvodnji vina pa so

olja, ki izvirajo iz saponifikacije in oksidacije olj nezaželjena, ker skupaj z taninskimi snovmi povzročajo neprijeten grenko-kiselkast okus vina (Wondra, 1992).

2.3 MAŠČOBE V PREHRANI

Maščobe so za življenje in zdravje zelo pomembne, nepogrešljive hranljive snovi. Vendar pa so maščobe neustrezne sestave in zaužite v prevelikem deležu vsakdanje prehrane pomemben prehranski dejavnik tveganja za razvoj bolezni srca in ožilja ter drugih bolezni zahodne civilizacije (Salobir, 2001). Za zmanjšanje pogostnosti teh bolezni Svetovna zdravstvena organizacija (WHO), za delež in kakovost maščob v uravnoteženi prehrani, daje priporočila, ki jih navaja preglednica 4.

Preglednica 4: Priporočila Svetovne zdravstvene organizacije za količino in kakovost maščob v prehrani odraslih (WHO, 1994)

Kriterij zauživanja maščob	Meje zauživanja	
	najmanj	največ
skupne maščobe (% energije maščob od skupno zaužite energije)	15	30
nasičene maščobne kisline (% skupne energije)	0	10
večkrat nenasičene maščobne kisline (% skupne energije)	3	7

Maščobe so estri glicerola in prostih maščobnih kislin. Glicerol je sestavljen iz treh ogljikovih, petih vodikovih atomov in treh hidroksilnih skupin. Kadar je en ogljikov atom zaestren z maščobno kislino, dobimo monoglicerid, če sta dva ogljikova atoma zaestrena z maščobnima kislinama, potem je to diglicerid. Če so vse tri maščobne kisline v trigliceridu enake, gre za enostaven triglicerid. Bolj običajni pa so sestavljeni trigliceridi, kjer se dve ali tri maščobne kisline v molekuli med seboj razlikujeta/jo. In ravno maščobne kisline, ki so vezane na glicerol, dajejo maščobi različne lastnosti (Salobir, 2001).

Maščobe so tisti energijski vir, ki omogoča najboljši izkoristek energije. Pri presnovi enega grama maščobe se sprosti približno 39 kJ energije, ki jo naš organizem potrebuje za vzdrževanje telesne temperature, presnovne procese aktivnost in za endotermne procese. Maščobe tudi soustvarjajo strukturo celičnih membran, so osnova za nastanek žolčnih kislin, hormonov skorje nadledvične žleze in spolnih hormonov. Omogočajo tudi absorpcijo vitaminov A, D, E in K v prebavilih in so sestavni del snovi, ki preprečuje kolaps pljučnih mešičkov. Vpletajo se še v imunske mehanizme ter so nujno potrebne za normalen razvoj in delovanje naših možganov in živčevja (Ostan in sod., 2003).

2.3.1 NASIČENE MAŠČOBNE KISLINE

V naravi najpogosteje prisotne nasičene maščobne kisline so lavrinska, palmitinska, stearinska in arahidinska kislina. Atomi ogljika so med seboj povezani z enojnimi vezmi. Te vezi so stabilne in dajejo maščobam večinoma trdno agregatno stanje. Nahajajo se predvsem v maščobah živalskega izvora (Brumen, 2005).

Nasičene maščobne kisline pospešujejo nastajanje in razvoj civilizacijskih bolezni, zato v prehrani ljudi niso zaželjene. Lavrinska miristinska in palmitinska kislina zvišujejo nivo holesterola v plazmi, še posebno koncentracijo t.i. slabega LDL holesterola. Miristinska kislina ima na koncentracijo holesterola približno štirikrat večji vpliv kot lavrinska ali palmitinska kislina. Maščobne kisline s krajšimi verigami in stearinska pa na raven LDL holesterola v plazmi ne vplivajo (Brumen, 2005).

Preglednica 5: Nasičene maščobne kisline hrane, njihov fiziološki učinek in vloga (Salobir, 2001)

Vsakdanje ime	Kratka oznaka	Učinek, vloga
lavrinska kislina (aterogena)	12:0	zvišuje raven holesterola v krvi
miristinska kislina	14:0	najbolj aterogena
palmitinska kislina	16:0	aterogena
stearinska kislina (trombogena)	18:0	pospešuje strjevanje krvi

Preglednica 6: Najpogostejše nasičene maščobne kisline (Perkins, 1991)

Sistematično ime kisline	Splošno ime kisline	Kemijska formula	Skrajšana oznaka
butanojska	butrična	CH(CH)COOH	C4:0
pentanojska	valerinska	CH(CH)COOH	C5:0
heksanojska	kapronska	CH(CH)COOH	C6:0
heptanojska	enantiojska	CH(CH)COOH	C7:0
oktanojska	kaprilna	CH(CH)COOH	C8:0
nonanojska	pelargonska	CH(CH)COOH	C9:0
dekanijska	kaprična	CH(CH)COOH	C10:0
hendekanojska	undecilinska	CH(CH)COOH	C11:0
dodekanojska	lavrinska	CH(CH)COOH	C12:0
tridekanojska	tridecilinska	CH(CH)COOH	C13:0
tetradekanojska	miristinska	CH(CH)COOH	C14:0
pentadekanojska	pentadecilinska	CH(CH)COOH	C15:0
heksadekanojska	palmitinska	CH(CH)COOH	C16:0
heptadekanojska	margarinska	CH(CH)COOH	C17:0
oktadekanojska	stearinska	CH(CH)COOH	C18:0
eikozanojska	arahidinska	CH(CH)COOH	C20:0
dokazanojska	beheninska	CH(CH)COOH	C22:0
tetrakozanojska	lignocerinska	CH(CH)COOH	C24:0
heksakozanojska	cerotinska	CH(CH)COOH	C26:0
oktakozanojska	montaninska	CH(CH)COOH	C28:0
triakontanojska	meliscinska	CH(CH)COOH	C30:0
tritriakontanojska	psiliscinska	CH(CH)COOH	C33:0

2.3.2 NENASIČENE MAŠČOBNE KISLINE

Maščobne kisline spadajo v skupino karboksilnih kislin. Sestavljene so iz bolj ali manj razvejene verige ogljikovodikov in lahko vsebujejo od 4 do 36 ogljikovih atomov, ki so v nenasičenih maščobnih kislinah povezani z eno, več dvojnimi ali trojnimi vezmi. Razvejanost verige in položaj ter število dvojnih oziroma trojnih vezi vplivajo na specifične fizikalne in kemijske lastnosti nenasičenih maščob (Nelson in Cox, 2000).

Preglednica 7: Količinsko in fiziološko pomembne nenasičene maščobne kisline hrane, njihov fiziološki učinek in vloga (Salobir, 2001)

Vsakdanje ime	Kratka oznaka	Učinek, vloga
Enkrat nenasičene		
palmitoleinska	16:1	znižuje raven holesterola, ni podvržena peroksidaciji
oljna (oleinska)	18:1	znižuje raven holesterola, ni podvržena peroksidaciji
Večkrat nenasičene (antiaterogene)		
linolna	18:2n-6	esencialna m. k., predstopnja arahidinske
α -linolenska	18:3n-3	esencialna m. k., predstopnja EPA in DHA
γ -linolenska	18:3n-6	funkcionalna pri multipli sklerozi
dihomo γ -linolenska	20:3n-6	predstopnja tkivnih hormonov
arahidinska	20:4n-6	predstopnja tkivnih hormonov
EPA	20:5n-3	predstopnja tkivnih hormonov
DHA	22:6n-3	gradnik možganov, živčevja, očesne mrežnice

Nenasičene maščobne kisline, zlasti večkrat nenasičene, so nujno potrebne za naše zdravje. Enkrat nenasičene maščobne kisline, to je oleinska in palmitoleinska sta antiaterogeni in nimata drugih neugodnih vplivov na zdravje. Večkrat nenasičene maščobne kisline pa so esencialne in je zadovoljiva oskrba z njimi nujana, tako s tistimi iz družine n-6 kot tudi s tistimi iz družine n-3. Obe vrsti esencialnih maščobnih kislin sta potrebni za izgradnjo in normalno funkcioniranje celičnih membran in kot predstopnja tkivnih hormonov, ki imajo zelo pomembne vloge pri uravnavanju intenzivnosti

fizioloških procesov. Regulirajo na primer kontraktibilnost gladkih mišičnih vlaken, permeabilnost kapilar, krvni tlak, zlepljenje trombocitov, vnetne procese, imunski sistem (Salobir, 2001).

Preglednica 8: Najpogostejše nenasičene maščobne kisline (Min in Bradley, 1992)

Sistematično ime kisline	Splošno ime kisline	Kemijske formule	Skrajšana oznaka
de-9-enojska	/	CH=CH-(CH)-COOH	C10:1
dode-9-enojska	/	CH-CH-CH=CH-(CH)-COOH	C12:1
tetrade-9-enojska	miristoleinska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C14:1
heksade-9-enojska	palmitoleinska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C16:1
oktade-6-enojska	petroselinska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C18:1
oktade-9-enojska	oleinska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C18:1
oktade-11-enojska	vecaninska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C18:1
oktadeka-9:12-dienojska	linolna	CH-(CH)-(CH=CH-CH)-(CH)-COOH	C18:2, n-6
oktadeka-9:12:15-trienojska	α -linolenska	CH-CH-(CH=CH-CH)-(CH)-COOH	C18:3, n-3
oktadeka-6:9:12-trienojska	γ -linolenska	CH-(CH)-(CH=CH-CH)-(CH)-COOH	C18:3, n-6
oktadeka-9:11:13-trienojska	eleostearinska	CH-(CH)-(CH=CH)-(CH)-COOH	C18:3
eikoza-9-enojska	gadoleinska	CH-(CH)-CH=CH-(CH)-COOH	C20:1
eikoza-5:8:11:14-tetraenojska	arahidinska	CH-(CH)-(CH=CH-CH)-(CH)-COOH	C20:4, n-6

2.4 SPLOŠNO O RASTLINSKIH OLJIH IN NJIHOVI SESTAVI

Rastlinska olja so naravne snovi rastlinskega izvora, ki so sestavljene iz trigliceridov maščobnih kislin in njihovih spremljevalcev. Maščobne kisline predstavljajo 84-96 % teže celotne molekule. Od kemijske zgradbe maščobnih kislin so odvisne lastnosti maščob. Kemijske in fizikalne lastnosti maščobnih kislin so odvisne od števila ogljikovih atomov v molekuli ter od tega, ali je veriga ravna ali razvejana. Prav tako je pomembno ali so v ogljikovodikovi verigi prisotne dvojne vezi ali pa je ta nasičena z vodikom. Prisotnost dvojnih vezi v nenasičenih maščobnih kislinah jim daje značilne lastnosti, ki so odvisne tudi od tega, koliko je dvojnih vezi in pa kakšen je njihov položaj v prostoru (Atkins in sod., 1997).

2.5 OLJE IZ GROZDNIH PEČK

Olje iz grozdnih pečk pridobivajo na več načinov. Najpogosteje uporabljen postopek je konvencionalna ekstrakcija z organskim topilom, največkrat je to heksan. Alternativa tej metodi je ekstrakcija s superkritično tekočino.

Kvaliteta proizvedenega olja je zelo odvisna od kvalitete tropin. Zato je najbolje da se kožice in pečke loči najbolj hitro. Tropine namreč predstavljajo hrano za najrazličnejše bakterije, kvasovke in plesni. Le te pa seveda zelo poslabšajo samo kvaliteto surovine (Luque-Rodriguez s sod., 2005).

2.6 SESTAVA IN LASTNOSTI OLJA IZ GROZDNIH PEČK

Olje iz grozdnih pečk vsebuje velik delež nenasičenih maščobnih kislin (88,4 %) in majhen delež nasičenih maščobnih kislin (11,6 %). Pomembna med nenasičenimi maščobnimi kislinami je linolna kislina, ki je poznana tudi kot n-6 kislina. Je ena od esencialnih maščobnih kislin, ki je naš organizem ni sposoben proizvesti sam. Zato jo moramo nujno dobiti s hrano. Olje iz grozdnih pečk vsebuje tudi vitamine E, A in C. Vsebnost vitamina E je zelo visoka, od 60-120 mg/100 g. Zaradi tega dejstva je olje iz grozdnih pečk tudi eno najbolj stabilnih olj (Luque-Rodriguez s sod., 2005).

Vsebnost neumiljivih snovi se v olju iz grozdnih pečk giblje med 0,8 in 1,5 %. Med njimi je veliko fenolov in sterolov (Luque-Rodriguez s sod., 2005).

2.6.1 MAŠČOBNOKISLINSKA SESTAVA OLJA IZ GROZDNIH PEČK

Olje iz grozdnih pečk vsebuje 88,4 % nenasičenih maščobnih kislin in majhen delež nasičenih maščobnih kislin (11,6 %). Med nenasičenimi maščobnimi kislinami je največ dvakrat nenasičene linolne kisline. Linolna kislina sodi med esencialne n-6 kisline, ki jih naš organizem ne more proizvesti sam, zato jih moramo nujno dobiti s hrano (Luque-Rodriguez in sod., 2005).

Linolni kislini sledijo še enkrat nenasičena oleinska kislina, trikrat nenasičena linolenska in enkrat nenasičena palmitoleinska maščobna kislina.

Linolensko kislino uvrščamo med n-3 maščobne kisline, ki ima še posebej ugodne učinke na naše zdravje. Vendar je njena vsebnost v olju iz grozdnih pečk majhna in ni večja kot v večini ostalih rastlinskih oljih.

Med nasičenimi maščobnimi kislinami sta v največjih količinah zastopani palmitinska in stearinska kislina.

Visoka vsebnost nenasičenih maščobnih kislin je ena izmed pomembnih značilnosti olja iz grozdnih pečk. Znano je, da olja z visokim deležem nenasičenih maščobnih kislin zvišujejo HDL in znižujejo LDL holesterol in tako delujejo antiaterogeno.

Preglednica 9: Maščobnokislinska sestava olja iz grozdnih pečk (Molero Gomez in sod., 1996)

Sistematično ime	Splošno ime	Vsebnost maščobne kisline (%)
oktadeka-9:12-dienojsk	linolna	66,16
oktadeka-9-enojska	oleinska	19,59
heksadekanojska	palmitinska	8,12
oktadekanojska	stearinska	5,60
oktadekatrienojska	linolenska	0,37
heksadec-9-enojska	palmitoleinska	≤1,2

2.6.2 NEUMILJIVE SNOVI

V maščobah se nahajajo trigliceridi, proste maščobne kisline in negliceridne snovi. Zadnje so neumiljive. Olje iz grozdnih pečk vsebuje 0,8-1,5 % neumiljivih snovi, ki so bogate na fenolnih spojinah in sterolih (Palma in sod., 1999).

2.6.2.1 FENOLNE SPOJINE

Fenolne spojine so sekundarni metaboliti, ki se v rastlini sintetizirajo za zaščito pred sevanji (zlasti UV) ter obrambo pred boleznimi, škodljivci in drugimi stresnimi dejavniki. Družina fenolnih snovi je zelo velika in pestra. To so spojine, ki imajo najmanj en aromatski obroč in najmanj eno ali več hidroksilnih skupin neposredno vezanih na aromatski obroč. V naravi so običajne spojine z več hidroksilnimi skupinami (Angerosa in sod., 1995).

Polifenoli so najbolj razširjeni antioksidanti v naši prehrani. Delimo jih na dve veliki skupini, flavonoide in neflavonoide. Flavonoidi se tako kot vsi drugi polifenoli nahajajo samo v živilih rastlinskega izvora. Številne epidemiloške študije kažejo povezavo med uživanjem hrane in pijač, ki vsebujejo visoke vsebnosti flavonoidov in zmanjšanjem nastanka mnogih bolezni modernega življenja, ki jih povzroča oksidativni stres (Vrhovšek, 2001).

Fenolne spojine imajo antioksidativni učinek in tako prispevajo k večji oksidativni stabilnosti olja. Olju tudi dajejo tipičen grenak okus in prispevajo k barvi olja (Angerosa in sod., 1995).

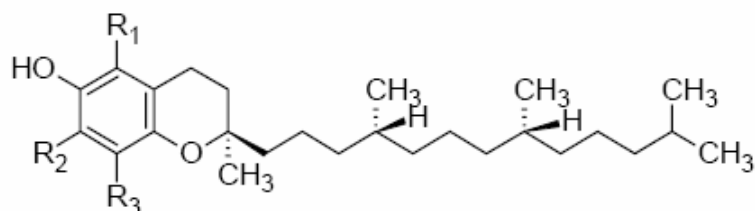
2.6.2.2 STEROLI

Steroli se v maščobah nahajajo v prosti obliki ali kot estri maščobnih kislin. Najbolj znan sterol v živalskih tkivih je holesterol, v rastlinskih tkivih pa fitosterol. Fitosteroli so strukturno podobni holesterolu. Najpogostejši fitosteroli so nenasičeni, veliko jih je v žitih, sadju, Zelenjavi in rastlinskih maščobah. Zaradi strukturne podobnosti s holesterolom lahko z njim tekmujejo in ga izpodrivajo pri absorpciji v gastrointestinalnem traktu, kar lahko povzroči (podobno kot vlaknine) manjšanje holesterola krvne plazme. Funkcijsko so torej povezani s preprečevanjem bolezni srca in ožilja (Modic in Kreft, 2001).

2.6.2.3 TOKOFEROLI IN TOKOTRIENOLI

To je skupina v maščobah topnih 6-hidroksi aromatskih spojin. Naravni tokoferoli se nahajajo v rastlinskih tkivih. Zlasti veliko jih vsebujejo rastlinska olja. Gre za štiri tokoferole (α , β , γ , δ) in štiri tokotrienole (α , β , γ , δ). Strukturna formula tokoferolov je prikazana na sliki 3. Tokoferoli imajo nasičeno stransko verigo. V stranski verigi pa imajo dvojne vezi na mestih 3', 7', in 11'. Biološka aktivnost posameznih tokoferolov je odvisna od lege in števila metilnih skupin na aromatskem obroču ter od konfiguracije ob asimetričnih ogljikovih atomih v stranski verigi. Tokoferoli so aktivni kot vitamin E. V primerjavi z vsemi ostalimi oblikami tokoferolov je α -tokoferol najbolj aktiven. Njegova biološka aktivnost je dvakrat večja od β in δ oblike ter 100 krat večja od γ oblike. Ugotovili so, da je antioksidativno delovanje pri nižjih temperaturah bolj učinkovito pri α -tokoferolu, temu pa sledijo $\beta > \gamma > \delta$. Pri povišanih temperaturah (60 °C do 100 °C) pa se antioksidativna moč obrne in je zaporedje učinkovitosti naslednje $\delta > \gamma > \alpha > \beta$ (Eitenmiller, 1997).

Najpogostejši vir vitamina E so rastlinska olja. Kot celični antioksidant je vitamin E (α -tokoferol) nujno potreben za žive organizme, saj preprečuje spontano oksidacijo močno nenasičenih spojin, predvsem tvorbo peroksidov v močnejše nenasičenih maščobnih kislinah v lipidih membran ter ščiti druge biološko aktivne spojine, npr. vitamin A, ubikinon, hormone in encime pred oksidacijo (Rudan-Tasič, 2000).



R1	R2	R3	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	α - tokoferol
CH ₃	H	CH ₃	β -tokoferol
H	CH ₃	CH ₃	γ -tokoferol
H	H	CH ₃	δ -tokoferol

Slika 3: Strukturna formula tokoferolov (Eitenmiller, 1997)

2.7 PRIDOBIVANJE IN UPORABA OLJA IZ GROZDNIH PEČK

Surovine za pridobivanje olja iz grozdnih pečk predstavljajo tropine. Največkrat so te odpadni produkt pri predelavi grozdja. Sestavljajo jih grozdne pečke in kožice grozdnih jagod. Tako kožice jagod kot pečke se lahko z ustreznimi postopki predela in nadalje uporablja. V zadnjem času, ko odpadni materiali živilske industrije predstavljajo pravo grožnjo okolju, je postala predelava odpadnega materiala še posebej aktualna. Zaradi razvoja in izpopolnjevanja metod, s katerimi obdelujejo odpadni material pa so postali tako pridobljeni produkti kvalitetnejši in tržno bolj zanimivi.

Tropine so lahko uporabne na več načinov. Lahko uporabijo tropine kot celoto. Ali pa najprej ločijo kožice od pečk in nato ti dve komponenti predelujejo ločeno v različne tržne produkte (Oomah in sod., 1998).

Najbolj pogosti so naslednji:

- olje iz grozdnih pečk
- ekstrakt iz grozdnih pečk

Iz grozdnih pečk pridobivajo različne hranilne in funkcionalne produkte, kot so procianidini, fenolne komponente, tanini, prehranska vlaknina, resveratrol (agens, ki deluje preventivno proti rakovim obolenjem). Vse te snovi pridobivajo s posebnimi postopki iz grozdnih pečk in jih navadno prodajajo v obliki kapsul kot funkcionalne dodatke k prehrani (Oomah s sod., 1998).

- krmila za govedo

Z napredkom znanosti in tehnike se danes lahko tropine predelajo v uporabne in tržne produkte. Tako lahko tropine posušijo pri primerni temperaturi, da ne pride do pooglenitve ali razpada kožic, do vsebnosti 12 % ali manj vlage. Ko so tropine suhe, jih ločijo od pečk. Suhe kožice predstavljajo krmo za govedo. Za čim bolj kvalitetno krmo je pomembno, da se tropine po predelavi grozdja čim prej posuši. Saj se na ta način prepreči prevelik razrast plesni, ki bi močno poslabšal kvaliteto tako pridobljene krme (Luque – Rodriguez in sod., 2005).

Sprva so olje iz grozdnih pečk pridobivali tako, da so stiskali cele pečke v diskontinuirnih hidravličnih prešah ali pa so pečke najprej zmleli nato segrevali in temu je sledilo prešanje zmletih grozdnih pečk. Oba načina sta dajala zelo majhen izplen olja. Zato so oba načina nadomestili s solventno ekstrakcijo, pri kateri se kot topilo uporablja običajno heksan. Ta način daje dober izplen in se uporablja še danes (Sovova in sod., 1993).

V literaturi so opisane še druge alternativne metode za pridobivanje olja iz grozdnih pečk. Največ je govora o superkritični ekstrakciji z CO₂, ki daje zelo dobre rezultate.

Ekstrakcija v procesu predelave živil je po definiciji separacija (ločitev) določene sestavine (ali večih sestavin) živil in to s primerno snovjo (ekstrakcijskim sredstvom), ki omenjene sestavine selektivno raztaplja. Tehnična izvedba takega procesa je lahko šaržna ali kontinuirna, pri čemer je slednjo lažje programirati in nadzorovati.

Osnova uspešnega ekstrakcijskega procesa je različna afiniteta komponent do ekstrahirnega sredstva. Voda npr. rastlinska olja zelo slabo raztaplja, torej preidejo la-ta v

organsko topilo (v katerem so odlično topna), če primerno zmlet rastliski material stresamo s primernim organskim topilom (Kač, 1997).



Slika 4: Olje iz grozdnih pečk italijanskega proizvajalca Carapelli

2.7.1 EKSTRAKCIJA S HEKSANOM

Najbolj pogosto olje iz semen oziroma pečk pridobivajo z ekstrakcijo, v kateri kot topilo uporabljajo heksan. Postopek je sestavljen iz mletja, segrevanja, stiskanja in ekstrakcije olja s topilom. Topilo heksan iz raztopine (olje in topilo) v tem primeru, po končani ekstrakciji odstranijo z destilacijo. Zaradi lahke hlapljivosti se topilo izloči in olje ostane čisto (Sovova, 1993). Surovo olje, ki je produkt tega postopka nato še očistijo (rafinirajo) z aktivnim ogljem in bentonitom. Zatem pa olje deaerirajo v vakumu. Izplen tega postopka je dober, vendar je dolgotrajen (Luque-Rodriguez in sod., 2005).

Pogoji, ki se uporabljajo pri tem postopku, niso ugodni za obstojnost labilnih komponent pečk. Tako se večina komponent, kot so vitamin E in fenolne snovi, zaradi visokih temperatur in topila razgradi (Miguel in sod., 1999).

2.7.2 EKSTRAKCIJA S SUPERKRITIČNO TEKOČINO

Superkritična ekstrakcija je načeloma povsem primerljiva z drugimi ekstrakcijskimi postopki, ima pa nekatere izrazite prednosti. Tehnične prednosti superkritične ekstrakcije z ogljikovim dioksidom, kjer velja omeniti predvsem njeno ekonomičnost, enostavno prilagajanje in vodenje ekstrakcijskega postopka, prijaznost za okolje in enostavno odstranjevanje topila.

S stališča pridobivanja termično labilnih ekstraktov je dragoceno predvsem dejstvo, da potekajo superkritične ekstrakcije pri relativno nizkih temperaturah in ekstrahiranih snovi kemijsko ne spreminjamo (Kač, 1997).

Superkritične tekočine se uporabljajo kot topila za različne ekstrakcijske procese, kar je dokumentirano v številnih člankih. Nekaj komercialnih primerov takšnih ekstrakcij so dekofeinacija kave in čaja, ekstrakcija hmelja, začimb, eteričnih olj in rastliskih olj.

V skladu z direktivo Evropske skupnosti (88/344/EEC) se lahko v ekstrakcijskih procesih brez omejitev uporabljajo naslednja topila: voda, propan, butan, butilacetat, etilacetat, etanol, CO₂, aceton, N₂O. Vsa druga topila so ali prepovedana ali imajo zelo natančno določena možna področja uporabe in količine dovoljenih preostankov topil v produktih.

Uporaba tekočin nad kritično točko (sinonim superkritična tekočina – SCF) pa daje produkte brez ostankov topil. Superkritične tekočine (SCF) so plini ali tekočine nad kritično točko. To so pogoji, ko sta tlak in temperatura nad kritičnima vrednostima.

Značilni lastnosti superkritičnih tekočin sta po eni strani zelo velika stisljivost in gostota, ki je podobna gostoti tekočin, po drugi strani pa imajo podobne sposobnosti kot plini. Osnovna lastost superkritičnih tekočin je možnost spreminjanja gostote superkritičnega topila v bližini njegove kritične točke z majhnimi spremembami tlaka in/ali temperature. Majhne spremembe tlaka in/ali temperature povzročijo velike spremembe gostote tekočine ter s tem njegove sposobnosti raztapljanja oziroma različne topnosti snovi v superkritičnem topilu. S tlakom lahko torej kontinuirno spreminjamo in nadzorujemo lastnosti topila, posebno njegovo sposobnost raztapljanja: od območja ko je superkritična tekočina podobna plinu, do tam, ko ima podobne lastnosti kot tekočine. Zvišanje gostote superkritične tekočine pogosto omogoča povečanje topnosti topljenca, nizka viskoznost pa omogoča boljše transportne lastnosti.

Daleč najbolj pogosto uporabljena superkritična tekočina je ogljikov dioksid (CO₂), saj ima številne ugodne lastnosti: je netoksičen, ni vnetljiv, ni drag, je splošno priznan za varnega ter ima dokaj nizki vrednosti kritičnega tlaka in temperature (73,8 bar in 31,1 °C). Zaradi zadnje lastnosti je primeren za delo s termolabilnimi topljenci (Knez, 1997).

2.7.3 MOŽNOSTI UPORABE OLJA IZ GROZDNIH PEČK

Olje iz grozdnih pečk je termično precej stabilno. Njegova točka dimljenja je pri 216 °C. Olje je tako primerno za kuhanje, pečenje, cvrtje. Pri segrevanju se ne tvorijo nevarni prosti radikali.

Olje iz grozdnih pečk ima čist, nežen okus po lešnikih in je nežno rumeno Zelene barve. Zaradi prijetnega okusa se veliko uporablja kot sestavina v solatnih prelivih, majonezi. Olje nima pookusa po maščobah. Ojača aromo jedi, lepo se kombinira z zelišči in začimbami (Wikipedia, 2006).

Zaradi visoke vsebnosti vitamina E in velike vsebnosti esencialnih maščobnih kislin in svojih učinkov na koži je zelo priljubljena in cenjena surovina v kozmetični industriji. Olje iz grozdnih pečk ima regenerativne in rekonstruktivne učinke na poškodovano kožo. Ima vlažilne sposobnosti. Koži pomaga ohranjati normalno strukturo epitelnih celic, tako da deluje na njihove membrane. Še posebej dobre rezultate daje pri obnavljanju občutljive kože okoli oči. Olje iz grozdnih pečk veliko uporabljajo tudi maserji pri masažah, saj ga koža lepo vpije in tako ne pušča mastnih madežev (Wikipedia, 2006).

Olje iz grozdnih pečk uporabljajo tudi mojstri, ki izdelujejo glasbene inštrumente kot tehnično olje. Uporabljajo ga za zaščito lesa, iz katerega ročno izdelujejo violine in ostale glasbene inštrumente (Wikipedia, 2006).

3 MATERIAL IN METODE DELA

Grozne pečke vsebujejo 8-12 % olja, kar je v primerjavi z oreščki ali semeni, iz katerih pridobivajo olje, relativno malo. Namen diplomskega dela je bil določiti vsebnost ter razmerje višjih maščobnih kislin, vsebnost skupne maščobe in vode v pečkih enajstih vrst grozdja.

Grozne pečke, ki smo jih analizirali, so bile pridobljene iz grozdja, pridelanega v Sloveniji.

Vse analize so bile izvedene v treh paralelnih določitvah.

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

Tropinam ali svežemu grozdju smo odvzeli pečke, jih sprali pod tekočo vodo in jih zračno osušili. Nato smo jih prenesli v posodice, kjer so se pečke približno deset dni sušile. Po tem času smo pečke zmleli s kuhinjskim mlinčkom in tako dobili homogene vzorce, ki smo jih do analize hranili v zaprtih posodicah v temnem prostoru.

3.2 ANALIZE

3.2.1 DOLOČANJE VSEBNOSTI VODE

Vsebnost vode smo določili s sušenjem homogeno zmlatega vzorca v sušilniku pri temperaturi 105 °C do konstantne teže s tehtanjem pred in po sušenju.

Pred sušenjem vzorcev, smo osušili steklene tehtiče, jih ohladili v eksikatorju in natančno tehtali. Vanje smo nato odtehtali od 1,5 do 5 g vzorca. Tehtiče z vzorcem smo zatem postavili v sušilnik, ki je bil ogret na 105 °C in jih sušili do konstantne teže. Po končanem sušenju smo tehtiče skupaj z vzorci ponovno ohladili v eksikatorju in jih tehtali. Vsebnost vode smo izračunali po naslednji formuli:

$$\text{Vsebnost suhe snovi (g/100 g)} = (c-a) / b * 100$$

a = masa tehtiča v g

b = masa vzorca pred sušenjem v g

c = masa tehtiča in vzorca po sušenju v g

$$\text{vsebnost vode (g/100 g)} = 100 - \text{vsebnost suhe snovi (g/100 g)}$$

3.2.2 DOLOČANJE VSEBNOSTI SKUPNIH MAŠČOB

Vsebnost maščob smo določili tako, da smo vzorce kuhali s HCl, nato filtrirali, posušili in ekstrahirali v Soxhletovem aparatu.

Metoda temelji na hidrolizi vzorcev s klorovodikovo kislino, ekstrakciji maščob z petroleterom in tehtanju.

Pribor in reagenti:

- aparat po Soxhletu,
- čaša, 200 ml,
- lij za filtriranje, $\Phi = 12 - 15$ cm,
- urno steklo,
- merilni valj, 100 ml,
- steklena palčka,
- filtrni papir, $\Phi = 27$ cm,
- koncentrirana HCl,
- topilo (petroleter ali dietileter),
- bučka

V stekleno čašo smo najprej odtehtali okoli 3 g homogenega vzorca. V vsak vzorec smo dodali 100 ml destilirane vode in 80 ml koncentrirane HCl. Čaše z vzorcem smo nato postavili na kuhalnik, jih pokrili z urnim steklom in pustili, da je vsebina približno 30 minut lahko vrela. Opisani postopek hidrolize povzroči sprostitvev vezanih lipidov in s tem možnost ekstrakcije in detekcije le teh.

Po poteku hidrolize smo še vročo zmes filtrirali in spirali z vročo destilirano vodo. Eluat, smo preizkušali z AgNO_3 do negativne reakcije na Cl^- ione oz. do prenehanja nastanka bele oborine.

Po filtraciji ostanejo maščobe kvantitativno na filtrirnem papirju. Filtrirni papir smo prenesli na urno steklo in sušili na 105°C približno eno uro.

V primeru, da filtrirnega papirja s preostankom ne bi sušili, ali da na Soxhletovi aparaturi ne bi prišlo do pravilne oz. zadostne ekstrakcije maščob bi tako povzročili napako. Do napake bi lahko prišlo tudi če bi filtrirni papir sušili predolgo. Tak filtrirni papir bi lahko počil, kar bi povzročilo izgubo določenega dela preostanka in tako nadalje napako pri rezultatih.

Po sušenju smo dali osušen filtrirni papir s preostankom v ekstrakcijski tulec, ga pokrili z vato ter namestili v ekstrakcijski nastavek Soxhletovega aparata. Na spodnji del nastavka smo pritrdili ustrezno označeno bučko, ki smo jo predhodno posušili, ohladili in stehali. Na zgornjem delu ekstrakcijskega nastavka smo preko nameščenega vzorca dodali zadostno količino topila petroletra. Po končani ekstrakciji, ki je potekala 3 h, smo topilo oddestilirali, ostanek v bučki pa sušili eno uro pri 105°C . Temu je sledilo ohlajevanje bučk in tehtanje.

Vsebnost maščob smo izračunali po naslednji formuli:

$$\text{vsebnost maščob v zračno suhem vzorcu (g/100 g)} = (b-c) / a * 100$$

b = masa bučke z ostankom (g)

c = masa prazne bučke (g)

a = odtehta vzorca (g)

3.2.3 DOLOČANJE VSEBNOSTI POSAMEZNIH MAŠČOBNIH KISLIN

Za določanje vsebnosti maščobnih kislin smo uporabili metodo (Garces in Mancha, 1993), ki omogoča ekstrakcijo lipidov iz vzorca, transmetilacijo lipidov in izločanje metilnih estrov maščobnih kislin (MEMK). Analizirali smo petnajst vzorcev dvanajstih različnih vrst grozdja. Analiza je potekala v treh paralelkah, avtomatski podajalnik na plinskem kromatografu pa je iz vsake paralelke 3-krat injiciral vzorec.

Metilni estri maščobnih kislin so bolj hlapni kot odgovarjajoče maščobne kisline, so manj polarni ter se manj adsorbirajo. Zaradi naštetih lastnosti predstavljajo prednost pri kromatografski analizi, saj dajejo pravilnejše rezultate in omogočajo oblikovanje lepših vrhov na kromatogramu (Garces in Mancha, 1993).

V vialo smo odtehtali približno 50 mg homogenega vzorca ter 100 µl raztopine internega standarda, ki smo jo že predhodno pripravili iz natančno odtehtane količine internega standarda, kateremu smo dodali mešanico metanola in heptana. Kot interni standard smo uporabili heptadekanojsko kislino (C 17:0).

Masa internega standarda v vsaki viali je bila približno 3 mg, točno količino pa smo izračunali iz mase in koncentracije raztopine, ki smo jo odpepitirali v določeno vialo. Po dodatku internega standarda smo dodali v vsako vialo še 3,2 ml mešanice reagentov, ki so jo sestavljali: metanol, benzen, 2,2 dimetoksi propan in H₂SO₄, v razmerju 37:20:5:2 ter nato še 1,8 ml heptana. Viale smo neprodušno zaprli in jih 120 minut segrevali na vodni kopeli pri temperaturi 80 °C. Nato smo zmes ohladili in iz nastale heptanske plasti na vrhu vzeli 1 ml raztopine metilnih estrov ter jo prenesli v čisto vialo, in to na plinski kromatograf.

Na plinskem kromatografu smo najprej kot referenčni standard analizirali standardno raztopino metilnih estrov višjih maščobnih kislin. Po končani analizi smo s pomočjo internega standarda iz kromatografskih vrhov izračunali količino posamezne maščobne kisline.

Količino posamezne maščobne kisline smo izračunali po naslednji formuli:

$$C(\text{mg}/100 \text{ g}) = (A_i * F_{A_i} * m_{17} * 100) / (A_{17} * F_{A_{17}} * m_{vz})$$

C = koncentracija posamezne VMK

A_i = površina pika za posamezno VMK

F_{A_i} = koeficient za pretvorbo MEMK v maščobne kisline

$F_{A_{17:0}}$ = koeficient za pretvorbo MEMK v heptadekanojsko kislino

m_{vz} = masa vzorca

Preglednica 10: Faktorji F_{A_i} za preračun MEMK v maščobne kisline

MEMK	F_{A_i}
C16:0	0,9481
C16:1	0,9478
C18:0	0,9530
C18:1	0,9527
C18:2	0,9524
C18:3	0,9507
C17:0	0,9507

Kot referenčni standard smo na plinskem kromatografu najprej analizirali standardno raztopino metilnih estrov višjih maščobnih kislin.

3.2.3.1 PLINSKA KROMATOGRAFIJA

Vsebnost posameznih maščobnih kislin smo določili s pomočjo plinske kromatografije. Plinska kromatografija je metoda, ki se uporablja za določanje komponent plinskih zmesi, tekočin in trdnih snovi, ki pri povišani temperaturi lahko izparevajo. Komponente vzorca se porazdelijo med plinsko mobilno in tekočo ali trdno stacionarno fazo. Mobilno fazo predstavlja inertni plin (dušik, helij), stacionarno fazo pa nehlapna organska tekočina, ki je porazdeljena na inertnem nosilcu, le ta pa je nameščen v dolgi tanki koloni.

Snov, ki jo analiziramo vbrizgamo v tok plina, tik preden pride ta v stik s stacionarno fazo. Snovi v mešanici se različno porazdelijo med obe fazi, zato je hitrost potovanja snovi različna in s tem tudi čas, ko jih zaznamo z detektorjem (Atkins in sod., 1997). Detektor je navadno plamensko ionizacijski. V detektorju ločene komponente v plamenu vodika ionizirajo, velikost ionskega toka pa je sorazmerna koncentraciji posameznih komponent. Električni signal iz detektorja se nato zapiše na rekorderju v obliki kromatograma. Tako pike posameznih maščobnih kislin odčitamo iz kromatograma ter identificiramo s pomočjo retencijskih časov, katere primerjamo z avtentično čistimi vzorci. Površine pikov so proporcionalne koncentracijam maščobnih kislin v vzorcu (Asiegbu, 1987).

Ločevanje in detekcija sta potekali pri naslednjih pogojih:

- Plinski aparat: Agilent Technologies 6890 N,
- kolona: SUPELCO – SPB PUFA; 30 m x 0,25 mm x 0,2 μ m,
 - detektor: FID,
 - temperatura kolone: 210 °C,
 - temperatura detektorja: 260 °C,
 - temperatura injektorja: 250 °C (split 1 : 100),
 - tlak na injektorju: 31,6 psi,
 - nosilni plin: He, pretok: 1 ml/min,
 - pretok N₂ : 45ml/min,
 - pretok: H₂ : 40 ml /min,
 - pretok zraka: 450 ml/min,
 - volumen injiciranja: 1,0 μ l,
 - program za obdelavo podatkov: GC Chem Station.

3.3 STATISTIČNA ANALIZA

V poskusu zbrane podatke smo pripravili in uredili s programom EXCEL XP. Tako urejene podatke smo statistično obdelali z računalniškim programom SAS (SAS Software. Version 8.01, 1999) s postopkom GLM (General Linear Models).

V statistični model smo vključili vpliv vrste grozdja (G) in paralelke (P). Srednje vrednosti za eksperimentalne skupine so bile izračunane z uporabo Duncanovega testa in so primerjane pri 5 % tveganju.

Statistični model 1:

$$y_{ijk} = \mu + Z_i + P_j + e_{ijk}$$

y_{ijk} = ijk – to opazovanje

μ = povprečna vrednost

Z_i = vpliv vrste grozdja (Zelen, Pinela, Cabernet sauvignon, Šmarnica 1, Šmarnica 2, Žametna črnina 1, Žametna črnina 2, Rumeni muškat, Modri pino, Merlot, Laški rizling 1, Laški rizling 2, belo namizno grozdje, rdeče namizno grozdje, rdeče neznanega porekla)

P_j = vpliv paralelke ($j = 1-3$ oz. $j = 1-2$)

e_{ijk} = ostanek

4 REZULTATI

4.1 VSEBNOST VODE V GROZDNIH PEČKAH ANALIZIRANIH VRST GROZDJJA

Analizirani vzorci grozdnih pečk vsebujejo od 5,78 g/100 g (Modri pino) do 8,00 g/100 g vode (Pinela).

Iz preglednice 11 je razvidno, da je vsebnost vode pri rdečih vrstah (6,10 g/100 g) in namiznem grozdju (6,29 g/100 g) podobna, medtem, ko je v belih vrstah nekoliko večja (6,81 g/100 g).

Najmanj vode vsebujejo pečke grozdja vrste Modri pino, največ pa pečke grozdja vrste Pinela. Izračunana povprečna vsebnost vode v vseh vzorcih pečk je 6,39 g/100 g. Vsebnost vode za posamezne vrste je podana v preglednici 11.

Preglednica 11: Vsebnost vode v pečkah različnih vrst grozdja (g/100 g)

Vrsta grozdja	Vode (g/100g vzorca)
Laški rizling 1	5,97 ± 0,11 ^{igh}
Laški rizling 2	6,75 ± 0,28 ^c
Pinela	8,00 ± 0,18 ^a
Rumeni muškat	5,89 ± 0,04 ^{igh}
Zelen	7,42 ± 0,01 ^b
Šmarnica 1	6,29 ± 0,21 ^{ed}
Šmarnica 2	6,19 ± 0,54 ^{def}
namizno rdeče	6,35 ^{ed}
namizno belo	6,42 ^d
Cabernet sauvignon	6,31 ± 0,20 ^{ed}
Modri pino	5,78 ± 0,83 ^h
Žametna črnina 1	6,42 ± 0,29 ^d
Žametna črnina 2	5,86 ± 0,08 ^{gh}
Merlot	6,13 ± 0,08 ^{defg}
rdeče neznanega porekla	6,07 ± 0,36 ^{efgh}
značilnost vpliva (p-vrednost)	<0,0001

$P \leq 0,001$ statistično zelo visoko značilna razlika; $P \leq 0,01$ statistično visoko značilna razlika; $P \leq 0,05$ statistično značilna razlika; $P > 0,05$ statistično neznačilna razlika; skupine z enako črko v indeksu se med seboj statistično značilno ne razlikujejo

4.2 VSEBNOST MAŠČOBE V GROZDNIH PEČKAH ANALIZIRANIH VRST GROZDJA

Preglednica 12: Vsebnost maščobe (g/100 g v suhi snovi) v pečkah različnih vrst grozdja

Vrsta grozdja	Skupne maščobe (g/100 g) v suhi snovi
Laški rizling 1	13,98 ± 0,16 ^c
Laški rizling 2	13,52 ± 0,05 ^e
Pinela	17,25 ± 0,04 ^a
Rumeni muškat	15,22 ± 0,21 ^d
Zelen	9,12 ± 0,29 ^{gh}
Šmarnica 1	9,58 ± 0,07 ^g
Šmarnica 2	8,60 ± 0,10 ^h
namizno rdeče	12,09 ^t
namizno belo	15,30 ^{cd}
Cabernet sauvignon	16,33 ± 0,04 ^b
Modri pino	16,34 ± 0,14 ^b
Žametna črnina 1	16,12 ± 0,08 ^b
Žametna črnina 2	16,04 ± 0,01 ^{bc}
Merlot	17,29 ± 0,05 ^a
rdeče neznanega porekla	17,63 ± 0,04 ^a
značilnost vpliva (p-vrednost)	<0,0001

$P \leq 0,001$ statistično zelo visoko značilna razlika; $P \leq 0,01$ statistično visoko značilna razlika; $P \leq 0,05$ statistično značilna razlika; $P > 0,05$ statistično neznačilna razlika; skupine z enako črko v indeksu se med seboj statistično značilno ne razlikujejo

Pečke različnih vrst grozdja vsebujejo od 8,6 g/100 g do 17,63 g/100 g maščob. Največ maščob vsebujejo pečke grozdja vrste Merlot, najmanj pa pečke grozdja vrste Šmarnica. Povprečno pečke vsebujejo 14,33 g/100 g maščob.

4.3 VSEBNOST POSAMEZNIH MAŠČOBNIH KISLIN V GROZDNIH PEČKAH RAZLIČNIH VRST GROZDJA

Pri analizi s plinsko kromatografijo smo v vzorcih pečk različnih vrst grozdja ugotovili prisotnost naslednjih maščobnih kislin: palmitinske, stearinske, oleinske, linolne in linolenske kisline. Od teh sta palmitinska in stearinska kislina nasičeni maščobni kislini. Oleinska kislina je enkrat nenasičena, linolna dvakrat nenasičena in linolenska trikrat nenasičena maščobna kislina.

V preglednici 13 je podana povprečna vsebnost maščobnih kislin v pečkah posameznih vrst grozdja v g na 100 g suhe snovi.

Preglednica 13: Povprečne vsebnosti posameznih maščobnih kislin (g/100 g suhe snovi) v pečkah različnih vrst grozdja

Vrsta grozdja	Maščobne kisline (g/100 g suhe snovi)					
	skupaj	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
Laški rizling 1	11,08	0,83	0,49	2,01	7,70	0,05
Laški rizling 2	9,3	0,61	0,35	1,48	6,83	0,03
Pinela	7,75	0,72	0,45	1,84	4,72	0,02
Rumeni muškatac	11,57	0,96	0,45	1,94	8,17	0,05
Zelen	5,88	0,92	0,52	1,39	3,03	0,02
Šmarnica 1	4,11	0,40	0,13	0,55	3,00	0,03
Šmarnica 2	6,96	0,60	0,21	0,91	5,20	0,04
namizno rdeče	7,74	0,60	0,33	1,36	5,42	0,03
namizno belo	10,08	0,74	0,42	1,70	7,17	0,05
Cabernet sauvignon	7,1	0,62	0,39	1,05	5,01	0,03
Modri pino	6,73	0,56	0,28	1,09	4,77	0,03
Žametna črnina 1	4,78	0,40	0,21	0,72	3,42	0,03
Žametna črnina 2	10,01	0,79	0,43	1,54	7,21	0,04
Merlot	10,22	0,80	0,41	1,35	7,61	0,05
rdeče neznanega pore.	12,28	0,89	0,54	2,16	8,63	0,06
\bar{x}	8,37	0,70	0,37	1,41	5,86	0,04

\bar{x} – povprečna vsebnost

Iz preglednice 13 je razvidno, da je v pečkah analiziranih vrst grozdja največ linolne kisline. Tej sledijo ostale maščobne kisline v naslednjem zaporedju: oleinska, palmitinska, stearinska in linolenska maščobna kislina. Iz preglednice je prav tako vidno, da prevladujejo v olju grozdnih pečk nenasičene maščobne kisline, medtem ko je vsebnost nasičenih maščobnih kislin majhna.

V preglednicah 14 in 15 so prikazani rezultati analize deležev maščobnih kislin, vsebnosti vode in skupnih maščob v pečkah analiziranih vrst grozdja in izračunani osnovni statistični parametri ter vpliv vrste grozdja.

Preglednica 14: Deleži maščobnih kislin (ut. %), vsebnost vode (g/100 g) in skupnih maščob v pečkah (g/100 g) različnih vrst grozdja z izračunanimi osnovnimi statističnimi parametri

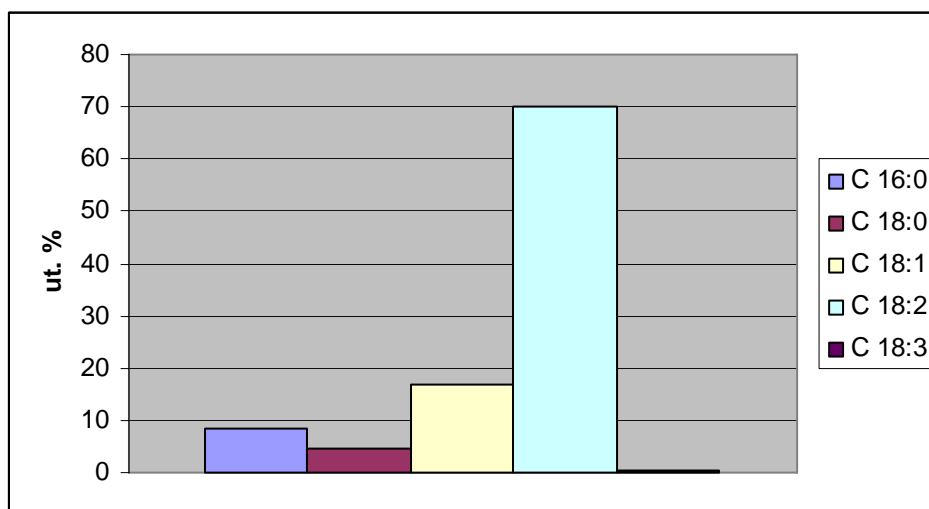
Mašč. kislina	n	\bar{x}	min	max	so	KV (%)
C 16:0 (ut. %)	43	8,49	6,46	15,86	1,83	21,58
C 18:0 (ut. %)	43	4,46	3,05	9,00	1,19	26,49
C 18:1 (ut. %)	43	16,66	13,07	25,06	3,04	18,27
C 18:2 (ut. %)	43	69,87	50,66	74,77	5,24	7,51
C 18:3 (ut. %)	43	0,49	0,29	1,23	0,19	38,66
voda (g/100 g)	28	6,39	5,68	8,03	0,62	9,73
mašč.(g/100 g)	28	14,33	8,22	17,89	3,10	21,64

n – število obravnavanj; \bar{x} – povprečna vrednost; min – minimalna vrednost; max – maksimalna vrednost; so – standardni odklon; KV (%) – koeficient variabilnosti

Preglednica 15: Vpliv vrste grozdja na maščobno kislinosko sestavo v pečkah (ut. %) ($\bar{x} \pm so$, Duncanov test, $\alpha = 0,05$)

Vrsta grozdja	Maščobna kislina (ut. %)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
namizno belo	7,34±0,11 ^{ed}	4,15±0,04 ^{ghi}	16,87±0,17 ^{cd}	71,12±0,17 ^{cd}	0,52±0,54 ^{bc}
rdeče neznanega porekla	7,29±0,34 ^{ed}	4,41±0,06 ^{def}	17,57±0,33 ^{bc}	70,28±0,69 ^{de}	0,46±0,04 ^{bc}
Cabernet sauvignon	9,16±1,00 ^b	5,53±0,20 ^c	14,74±0,31 ^g	70,07±1,11 ^{de}	0,49±0,07 ^{bc}
Laški rizling 1	7,50±0,18 ^{cde}	4,43±0,08 ^{ed}	18,18±0,35 ^b	69,43±0,32 ^e	0,46±0,03 ^{bc}
Laški rizling 2	6,64±0,23 ^e	3,75±0,07 ^j	15,83±0,31 ^{ef}	73,41±0,21 ^{ab}	0,38±0,03 ^c
Merlot	7,80±0,15 ^{cd}	3,00±0,06 ^{hi}	13,22±0,13 ^h	74,52±0,30 ^a	0,46±0,04 ^{bc}
Modri pino	8,97±1,60 ^b	4,19±0,18 ^{fgh}	16,09±0,42 ^{cd}	70,19±1,71 ^{de}	0,56±0,19 ^{abc}
Pinela	9,30±0,17 ^b	5,84±0,08 ^b	23,75±0,77 ^a	60,82±1,01 ^f	0,29±0,004 ^c
namizno rdeče	7,78±0,14 ^{cd}	4,23±0,14 ^{efg}	17,55±0,09 ^{bc}	70,07±0,28 ^{de}	0,37±0,01 ^c
Rumeni muškat	8,33±0,37 ^{bcd}	3,94±0,09 ^{ij}	16,79±0,50 ^{cd}	70,49±0,86 ^{de}	0,45±0,04 ^{bc}
Šmarnica 1	9,07±0,16 ^b	3,18±0,10 ^k	13,36±0,22 ^h	73,54±0,15 ^{ab}	0,85±0,32 ^a
Šmarnica 2	8,57±0,07 ^{bc}	3,09±0,05 ^k	13,13±0,09 ^h	74,66±0,09 ^a	0,56±0,01 ^{abc}
Žametna črnina 1	8,54±0,41 ^{bc}	4,46±0,11 ^d	15,03±0,25 ^{fg}	71,26±1,20 ^{cd}	0,72±0,45 ^{ab}
Žametna črnina 2	7,85±0,15 ^{cd}	4,27±0,06 ^{defg}	15,35±0,44 ^{efg}	72,10±0,63 ^{bc}	0,42±0,01 ^{bc}
Zelen	15,62±0,34 ^a	8,78±0,31 ^a	23,68±1,96 ^a	51,52±1,21 ^g	0,40±0,09 ^{bc}
značilnost vpliva (P-vred.)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0034

$P \leq 0,001$ statistično zelo visoko značilna razlika; $P \leq 0,01$ statistično visoko značilna razlika; $P \leq 0,05$ statistično značilna razlika; $P > 0,05$ statistično neznačilna razlika; skupine z enako črko v indeksu se med seboj statistično značilno ne razlikujejo



Slika 5: Delež maščobnih kislin (ut. %) v olju grozdnih pečk

Iz preglednice 15 kot tudi iz slike 5 je razvidno, da vsebujejo analizirane pečke različnih vrst grozdja v povprečju največ linolne maščobne kisline (C 18:2), in sicer 69,87 ut. % in najmanj linolenske maščobne kisline (C 18:3), v povprečju 0,49 ut. %.

Največ palmitinske kot tudi stearinske kisline vsebujejo pečke vrste Zelen. Najmanj palmitinske kisline vsebujejo pečke vrste Laški rizling. Najmanj stearinske kisline pa pečke vrste Merlot.

Vsebnost oleinske kisline je največja v pečkah vrste Pinela, najmanjša pa v pečkah vrste Šmarnica.

Vsebnost linolne kisline je največja v pečkah vrste Šmarnica, najmanjša pa v pečkah vrste Zelen.

Največ linolne kisline vsebujejo pečke vrste Šmarnica, najmanj pa pečke vrste Pinela.

Največji koeficient variabilnosti ima linolenska kislina (38,66 %). To pomeni, da so razlike v vsebnosti te maščobne kisline v pečkah med različnimi vrstami grozdja največje.

Pri linolni in oleinski maščobni kislini, ki predstavljata največji delež maščobnih kislin v pečkah, opazimo najvišje standardne odklone. To kaže na največja odstopanja od povprečnih vsebnosti teh kislin zaradi visoke specifičnosti sestave pečk različnih vrst grozdja.

Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je vsebnost posameznih maščobnih kislin v pečkah močno odvisna od vrste grozdja.

Iz preglednice 15 je tudi razvidno, da v grozdnih pečkah prevladujejo nenasičene maščobne kisline, ki jih je skupno 87,02 ut. %. Od nenasičenih maščobnih kislin je največ dvakrat nenasičene linolne maščobne kisline (69,87 ut. %). Mnogo manjša pa je vsebnost nasičenih maščobnih kislin (12,95 ut. %).

Preglednica 16: Vsebnost posameznih maščobnih kislin (ut. %) v pečkah belih, rdečih in namiznih vrst ($\bar{x} \pm so$, Duncanov test, $\alpha = 0,05$)

Skupina	C 16:0 (ut. %)	C 18:0 (ut. %)	C 18:1 (ut. %)	C 18:2 (ut. %)	C 18:3 (ut. %)	Voda (g/100 g)	Maščobe (g/100 g) v suhi snovi
bele vrste	9,04±2,9 ^a	5,10±1,75 ^a	19,36±3,54 ^a	66,11±7,68 ^b	0,40±0,07 ^b	6,81±0,87 ^a	13,82±2,83 ^b
rdeče vrste	8,27±0,9 ^a	4,48±0,52 ^{ab}	15,33±1,39 ^b	71,40±1,84 ^a	0,52±0,20 ^{ab}	6,10±0,24 ^b	16,61±0,71 ^a
namizno grozdje	8,16±0,7 ^a	3,72±0,55 ^b	15,42±2,08 ^b	72,14±1,87 ^a	0,58±0,24 ^a	6,29±0,11 ^{ab}	10,63±2,63 ^c
značilnost vpliva (P-vred.)	0,40	0,01	<0,0001	0,0026	0,05	0,02	<0,0001

$P \leq 0,001$ statistično zelo visoko značilna razlika; $P \leq 0,01$ statistično visoko značilna razlika; $P \leq 0,05$ statistično značilna razlika; $P > 0,05$ statistično neznačilna razlika; skupine z enako črko v indeksu se med seboj statistično značilno ne razlikujejo

Vsebnost palmitinske kisline je v pečkah belih, rdečih in namiznih vrst približno enaka. Vpliv skupine je statistično neznačilen.

Pečke belih vrst vsebujejo večji delež stearinske kisline v primerjavi s pečkami rdečih in namiznih vrst. Vpliv skupine je statistično značilen.

Prav tako vsebujejo pečke belih vrst večji delež oleinske kisline v primerjavi s pečkami rdečih in namiznih vrst, med katerima ni statistično značilnih razlik.

Vsebnost linolne kisline je v pečkah belih vrst v primerjavi z rdečimi in namiznimi vrstami manjša, medtem ko je vsebnost linolne kisline v pečkah rdečih in namiznih vrst podobna in med njima ni statistično značilnih razlik.

Vsebnost linolenske kisline je v pečkah belih, rdečih in namiznih vrst podobna. Vpliv je statistično neznačilen.

Vsebnost maščob se statistično značilno razlikuje in je največja v pečkah rdečih vrst (16,61 g/100 g), najmanjšo vsebnost skupnih maščob imajo pečke namiznega grozdja (10,63 g/100 g).

Oomah in sod. (1998) v svoji raziskavi poročajo da, je vsebnost maščob v pečkah močno odvisna od vrste grozdja. Prav tako poročajo, da rdeče vrste na splošno vsebujejo več skupnih maščob kot bele vrste grozdja. Do takšnega rezultata smo prišli tudi mi.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Vsebnost vode

Z našimi analizami smo ugotovili, da so pečke različnih vrst grozdja vsebovale od 5,78 g/100 g do 8,00 g/100 g vode. Izračunana povprečna vsebnost vode v pečkah pa je bila 6,39 g/100 g.

Primerjava lastnih rezultatov s podatki iz literature kaže, da so naše vrednosti precej manjše od vrednosti iz literature. Oomah in sod. (1998) navajajo, da pečke grozdja vsebujejo v povprečju 12,6 g/100 g vode.

Tudi po ugotovitvah iz diplomskega dela Lidije Vidmar – Andrejašič (1978), ki je prav tako določala vsebnost vode v pečkah različnih vrst grozdja, vsebujejo pečke grozdnih jagod povprečno 11,1 g/100 g vode.

5.1.2 Vsebnost skupnih maščob

Iz analiziranih vzorcev grozdnih pečk smo ugotovili, da so le te vsebovale od 8,6 g/100 g do 17,63 g/100 g maščob v suhi snovi. Povprečno so pečke vsebovale 14,33 g/100 g maščob v suhi snovi.

Največ skupnih maščob so vsebovale pečke vrste Merlot (17,63 g/100 g), najmanj pa pečke vrste Šmarnica (8,60 g/100 g).

Primerjava naših rezultatov z rezultati iz različnih virov literature kaže, da se naši rezultati gibljejo v podobnih mejah.

Tako so po ugotovitvah iz diplomskega dela Lidije Vidmar-Andrejašič (1978), ki je prav tako določala vsebnost skupnih maščob v pečkah različnih vrst grozdja, pečke vsebovale od 4,2 g/100 g do 19,6 g/100 g maščob. Izračunana povprečna vsebnost maščob v pečkah različnih vrst grozdja pa je bila 13,2 g/100 g.

Vsebnost skupnih maščob navajajo tudi drugi avtorji. Tako Luque-Rodriguez in sod. (2005) navajajo, da vsebujejo pečke običajno od 10 g/100 g do 16 g/100 g maščob v suhi snovi.

Oomah in sod. (1998) so v pečkah ugotovili povprečno 14,6 g/100 g maščob.

Oomah in sod. (1998) tudi navajajo, da vsebujejo pečke rdečih vrst grozdja v povprečju več skupnih maščob kot pečke belih vrst. Do podobnih ugotovitev smo prišli tudi mi.

5.1.3 Vsebnost posameznih maščobnih kislin

V pečkah analiziranih vrst grozdja je vsebnost linolne maščobne kisline največja in povprečno znaša 69,87 ut. %. Sledi oleinska kislina s 16,66 ut. %. Tej sledijo palmitinska kislina z 8,49 ut. %, stearinska kislina s 4,46 ut. % in linolenska kislina z 0,49 ut. %.

Primerjava lastnih rezultatov z rezultati iz različni virov literature smo podali v preglednici 17.

Preglednica 17: Povprečna vsebnost posameznih maščobnih kislin – primerjava lastne raziskave s podatki iz literature (ut. %)

Maščobne kisline	Rezultati lastne raziskave (ut. %)	Gomez in sod. (1995) (ut. %)	Miele in sod. (1993) (ut. %)
C 16:0	8,49	8,12	7,0
C 18:0	4,46	5,60	4,2
C 18:1	16,66	19,59	9,9
C 18:2	69,87	66,16	77,6
C 18:3	0,49	0,37	0,6

Iz preglednice 17 je razvidno, da vsebujejo pečke velik delež nenasičenih in majhen delež nasičenih maščobnih kislin. To je tudi eden od razlogov za priljubljenost olja iz pečk v prehrani. Zaradi visokega deleža nenasičenih maščobnih kislin to olje namreč lahko prispeva k preventivi kardiovaskularnih bolezni, ker znižuje raven slabega LDL holesterola in zvišuje raven dobrega HDL holesterola.

Vendar pa vsebuje olje iz grozdnih pečk od vseh maščobnih kislin največ linolne kisline, ki pa jo je v naši prehrani običajno preveč. Tako lahko sklepamo, da olje iz grozdnih pečk ne prispeva k zaužitju tistih maščobnih kislin, ki so v naši prehrani še posebej zaželjene. Taka maščobna kislina je npr. oleinska kislina, ki predstavlja največji delež nenasičenih maščobnih kislin v olivnem olju.

5.2 SKLEPI

V raziskavi smo želeli ugotoviti, kolikšna je vsebnost vode, skupnih maščob in posameznih maščobnih kislin v pečkah enajstih vrst grozdja.

Na osnovi rezultatov opravljenih analiz smo prišli do naslednjih sklepov:

- Pečke grozdja so vsebovale od 5,78 g/100 g do 8,00 g/100 g vode in od 8,6 g/100 g do 17,63 g/100 g maščob v suhi snovi.
- Pečke vseh vrst grozdja so vsebovale največji delež linolne kisline, sledijo oleinska, palmitinska, stearinska in linolenska maščobna kislina.
- Glede na sestavo in razmerje maščobnih kislin lahko uvrstimo maščobo iz grozdnih pečk v skupino maščob, ki vsebujejo največ linolne kisline.
- Maščoba v pečkah grozdja vsebuje veliko količino n-6 maščobnih kislin (linolna kislina), kar ni v skladu s sodobnimi prehranskimi priporočili glede razmerja vnosa maščobnih kislin v organizem, ki naj bi bilo v prid večjim količinam n-3 maščobnim kislinam.
- Glede na razvrstitev vrst grozdja v tri skupine (bele vrste, namizno grozdje, rdeče vrste), so vsebovale pečke belih vrst več vode kot pečke belih in namiznih vrst, medtem ko so pečke rdečih vrst vsebovale več skupnih maščob kot pečke belih in namiznih vrst.

6 POVZETEK

V diplomskem delu smo v grozdnih pečkah dvanajstih vrst grozdja določali vsebnost vode, skupnih maščob in posameznih maščobnih kislin. Ugotavljali smo tudi vpliv na vsebnost skupnih maščob, kot tudi posameznih maščobnih kislin glede na uvrstitev vrste grozdja v tri skupine (bele, namizne in rdeče vrste grozdja).

Naša raziskava je zajemala 15 vzorcev grozdnih pečk, dvanajstih vrst grozdja. Pečke grozdja smo najprej ločili od ostalih delov grozdne jagode, jih oprali, posušili na zraku in jih nato zmleli. Tako pripravljene vzorce smo nato uporabili za nadaljnje analize.

Vsebnost vode smo določali s sušenjem vzorcev zmletih pečk v sušilniku. Najmanj vode so vsebovale pečke vrste Modri pino (5,78 g/100 g), največ pa pečke vrste Pinela (8,00 g/100 g). Povprečna vsebnost vode v pečkah je bila 6,39 g/100 g.

Skupne maščobe v pečkah smo določili z ekstrakcijo v Soxhletovem aparatu. Največjo vsebnost maščob smo določili v pečkah grozdja vrste Merlot (17,63 g/100 g), najmanjšo pa v pečkah grozdja vrste Šmarnica (8,60 g/100 g). Povprečno so pečke vsebovale 14,33 g/100 g maščob v suhi snovi.

V povprečju so pečke rdečih vrst vsebovale večji delež skupnih maščob v suhi snovi v primerjavi z vsebnostjo skupnih maščob v pečkah belih in namiznih vrst.

Maščobnokislinsko sestavo smo določali s plinsko kromatografijo. Z metodo po Garces in Manchu (1993) smo pripravili MEMK, ter jih analizirali s plinsko kromatografijo. Posamezne MEMK smo identificirali s pomočjo internega standarda (C 17:0), ter iz površine posameznih kromatografskih pikov računsko določili vsebnost ostalih naravno prisotnih maščobnih kislin v vzorcih.

Olje pečk je vsebovalo največ linolne maščobne kisline (69,87 ut. %). Sledile so oleinska (16,66 ut. %), palmitinska (8,49 ut. %), stearinska (4,46 ut. %) in linolenska kislina (0,49 ut. %).

Glede na razdelitev grozdja na bele, rdeče in namizne vrste, so bele vrste v primerjavi z rdečimi in namiznimi vrstami vsebovale več palmitinske, stearinske in oleinske kisline. Vsebnost linolne in linolenske kisline pa je bila večja v rdečih in namiznih vrstah.

V olju pečk so prevladovali nenasičene maščobne kisline (87,02 ut. %). Manjša je bila vsebnost nasičenih maščobnih kislin (12,95 ut. %).

Med nenasičenimi maščobnimi kislinami so prevladovali n-6 maščobne kisline (linolna kislina), ki jih je v naši prehrani običajno preveč. Prav tako prevladujoče n-6 maščobne kisline niso v skladu s sodobnimi prehranskimi priporočili glede razmerja med n-3 in n-6 maščobnimi kislinami, ki naj bi bilo med 5:1 do 10:1.

7 VIRI

- Angerosa F., d'Alessandro N., Konstantinou P., Di Giacinto L. 1995. GC-MS evaluation of phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 1802-1807
- Asiegbu J. E. 1987. Some biochemical evaluation of fluted pumpkin seed. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 40: 151-155
- Atkins P. W., Frazer M. J., Clugston M.J., Jones R.A.Y. 1997. Kemija, zakonitosti in uporaba. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 543-543
- Brumen B. 2005. Določanje vsebnosti esencialnih maščobnih kislin v zelenjavi in stročnicah. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 91 str.
- Colnarič J., Vrabl S. 1991. Vinogradništvo. Ljubljana, ČŽD Kmečki glas: 327 str.
- Cortese D. 2000. Sadje-moč naravne hrane. Ljubljana, ČŽD Kmečki glas: 317-317
- Dermastia M. 1998. Biologija rastlinske celice. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo: 13-15
- Eitenmiller R. R. 1997. Vitamin E content of fats and oils- nutritional implications. *Food Technology*, 51: 78-81
- Garces R., Mancha M. 1993. One step lipid extraction and fatty acid methyl esters preparation from fresh plant tissues. *Analytical Biochemistry*, 211: 139-143
- Grape seed oil. 2006. Wikipedia, the free encyclopedia. (http://en.wikipedia.org/wiki/Grapeseed_oil): 4 str.
- Kač M. 1997. Uporaba superkritične ekstrakcije v živilstvu. V: *Moderne tehnologije predelave in kakovost živil. 18. Bitenčevi živilski dnevi*, Ljubljana, 12. in 13. junij 1997. Žlender B., Gašperlin L., Hočevar I. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 11-20
- Knez Ž., Rižner Hraš A. 1997. Osnove superkritične ekstrakcije v proizvodnji živil. V: *Moderne tehnologije predelave in kakovost živil. 18. Bitenčevi živilski dnevi*, Ljubljana, 12. in 13. junij 1997. Žlender B., Gašperlin L., Hočevar I. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 1-10
- Luque-Rodriguez J.M., Luque de Castro M.D., Perez-Juan P. 2005. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. *Talanta*, 68: 126-130
- Miele A., Bouard J., Bertrand A. 1993. Fatty acids from lipid fractions of leaves and different tissues of Cabernet sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44: 180-186

- Min D.B., Bradley G.D. 1992. Fats and oils: Chemistry, physic and applications V: Eycyclopedia of food science and tehnology. Vol. 2. Hui Y.H. (ed). New York, John Wiley&Sons: 818-832
- Modic M., Kreft I. 2001. Alternativna žita in stročnice- osnova za funkcionalna živila. V: Funkcionalna hrana. 21.Bitenčevi živilski dnevi, Portorož, 8. in 9. november 2001. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 243-252
- Molero Gomez A., Pereyra Lopez C, Martinez de la Ossa E. 1996. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. Chemical Engineering Journal, 61: 227-231
- Nikolič V. 2006. Oksidativna stabilnost olja navadnega rička. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 48 str.
- Oomah B.D., Liang J., Godfrey D., Mazza G. 1998. Microwave heating of grapeseed: effect on oil quality. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46: 4017-4021
- Ostan I., Ostan A., Ambrozius B. 2003. Pomanjkanje esencialnih maščobnih kislin v sodobni prehrani. Intervju z dr. med. Dejanom Kupnikom. Aurora, 164. (marec, 2003) <http://www.cokolada.net/literatura/clanki/biosa/efa-kupnik.htm> (november, 2006): 3 str.
- Palma M., Taylor L.T., Varela R.M., Cutler S.J., Cutler H.G. 1999. Fractional extraction of compounds from grape seed by supercritical fluid extraction and analysis for antimicrobial and agrochemical activities. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47: 5044-5048
- Perkins G.E. 1991. Analyses of fats, oils and lipoproteins. Champaign, American Oil Chemists' Society: 664 str.
- Podbršček R. 2004. In vino veritas.Revija Radar, 313: 3-15
- Rudan-Tasič D. 2000. Vitamin C, vitamin E in koencim Q₁₀. V: Antioksidanti v živilstvu. 20.Bitenčevi dnevi, Portorož, 26. in 27. oktober 2000. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 39-51
- Salobir K. 2001. Prehransko fiziološka funkcionalnost maščob. V: Funkcionalna živila. 21.Bitenčevi živilski dnevi, Portorož, 8. in 9. november 2001. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za Živilstvo: 121-135
- Sovova H., Kučera J., Jež J. 1994. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II extraction of grape oil. Chemical Engineering Science, 49: 415-420

Tobar P., Moure A., Soto C., Chamy R., Zuniga M.E. 2005. Winery solid residue revalorization into oil and antioxidant with nutraceutical properties by an enzyme assisted process. *Water Science and Technology*, 51: 47-52

Vidmar-Andrejašič L. 1978. Izvrednotenje prehranske vrednosti olja iz grozdnih pešk. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 48 str.

Vrhovšek U. 2001. Flavonoidi kot predstavniki antioksidantov. V: Funkcionalna hrana. 21. Bitenčevi živilski dnevi, Portorož, 8. in 9. november 2001. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 97-109

Wondra M. 1992. Terpenske komponente v moštih in vinih. V: Lipidi. 14. Bitenčevi dnevi, Ljubljana, 4. in 5. junij 1992. Klofutar C., Žlender B., Hribar J., Plestenjak A. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 115-123

WHO. 1994. Fats and oils in human nutrition. Report of a joint expert consultation. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations: 9-24

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Rajku Vidrihu in recenzentki prof. dr. Tereziji Golob za nasvete, pomoč in pregled diplomskega dela.

Zahvaljujem se tudi Ivici Hočevar in Barbari Slemenik za pomoč pri urejanju in iskanju literature.

Velika zahvala gre tudi staršem, bratu Janezu in možu Robertu, za moralno podporo v težkih trenutkih.

Hvala vsem!

