

## Utjecaj propil galata i ekstrakta ružmarina na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja

T. Moslavac<sup>1\*</sup>, A. Pozderović<sup>1</sup>, Anita Pichler<sup>1</sup>, Katica Volmut<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup>IPK TVORNICA ULJA ČEPIN d.o.o., Grada Vukovara 18, 31431 Čepin, Hrvatska

originalni znanstveni rad

### Sažetak

U ovom radu istraživana je utjecaj sintetskog antioksidansa propil galata (0,01 %) i prirodnog ekstrakta ružmarina OxyLess<sup>®</sup>CS (0,1 %) i StabilEnhance<sup>®</sup>OSR (0,1 %) na oksidacijsku stabilnost smjese suncokretovog ulja i ostalih vrsta biljnih ulja (50:50). Istraživana je smjesa suncokretovog ulja (50 %) i ostalih vrsta biljnih ulja (50 %): sojino ulje, ulje kukuruzne klice, repičino ulje i ulje koštica grožđa. Oksidacijska stabilnost različitih smjesa biljnih ulja, sa i bez dodanog sintetskog i prirodnog antioksidansa, ispitivana je primjenom Rancimat testa. Rezultat oksidacije ulja izražen je sa indukcijom periodom (IP) na bazi kojih je računat i zaštitni faktor (PF). Stabilnost smjese ulja proporcionalna je indukcijom periodu. Prirodni antioksidans ekstrakt ružmarina OxyLess<sup>®</sup>CS efikasnije povećava oksidacijsku stabilnost smjese suncokretovog ulja i ostalih ispitivanih ulja (50:50) u odnosu na StabilEnhance<sup>®</sup>OSR i propil galat. Rezultat istraživanja pokazuje da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao indukcijom period i zaštitni faktor, ima ekstrakt ružmarina OxyLess<sup>®</sup>CS u svim smjesama ulja. Sintetski antioksidans propil galat efikasnije povećava oksidacijsku stabilnost smjese ulja u odnosu na StabilEnhance<sup>®</sup>OSR.

*Ključne riječi:* biljna ulja, oksidacijska stabilnost, propil galat, ekstrakt ružmarina

### Uvod

Oksidacijska stabilnost ili održivost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Kvarjenje biljnih ulja uzrokovano oksidacijskim procesom je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije nezasićenog lanca masne kiseline. Poznavanje stabilnosti ili održivosti biljnih ulja važno je kako bi se moglo unaprijed odrediti vrijeme za koje se mogu sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete te za definiranje roka upotrebe ulja. Da li će proces autooksidacije biljnih ulja nastupiti polaganije ili brže ovisi o sastavu ulja, uvjetima skladištenja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004). Produkti nastali procesom autooksidacije (aldehidi, ketoni) u malim količinama daju uljima neugodan miris i okus, narušavaju senzorska svojstva ulja (Gray, 1978; Broadbent and Pike, 2003). Metode koje se danas najčešće primjenjuju za određivanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti biljnih ulja temeljene su na ubrzanoj oksidaciji ulja, a to su Rancimat test i OSI indeks, Schaal oven test i AOM test (Shahidi, 2005; Suja et al., 2004; Abramović and Abram, 2006). Istraživanja Farhoosha et al. (2008.) pokazuju da kinetički parametri oksidacije biljnih

ulja primjenom Rancimat testa utječu na održivost ulja. Porast brzine oksidacije ulja povezano je s porastom temperature tijekom testa ubrzane oksidacije ulja. Stabilnost biljnih ulja prema oksidacijskom kvarenju može se poboljšati dodatkom antioksidansa, a to su tvari koje inhibiraju, usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja. Za oksidacijsku stabilizaciju biljnih ulja primjenjuju se razni sintetski i prirodni antioksidansi (Yanishlieva and Marinova, 2001; Merrill et al., 2008.). Sintetski antioksidans je jeftiniji od prirodnog, ali je generalno prihvaćeno da prirodni antioksidansi imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje nego sintetski. Bera i sur. (2006.) istraživali su termičku stabilnost sintetskih antioksidansa (BHT, TBHQ, EQ) i prirodnog antioksidansa (ekstrakt ajowana) korištenih u lanenom ulju. Utvrdili su da TBHQ ima veću termičku stabilnost, ali prirodni antioksidans se više preferira zbog privlačnog začinskog okusa i mirisa. U zadnjih pet godina, istražuju se različiti biljni materijali koji sadrže fenolne spojeve te pokazuju efikasna antioksidacijska svojstva u jestivim biljnim uljima. Tako se koriste razni ekstrakti začinskih biljaka (klinčića, cimeta, origana, kadulje, ružmarina, crni biber) za uspješnu zaštitu od oksidacijskog kvarenja ulja kikirikija, visoko-oleinskog suncokretovog ulja kao i drugih ulja

\*Corresponding author: University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia; Tihomir.Moslavac@ptfos.hr

(Pan et al., 2007.; Ahn et al., 2008.). Gramza et al., (2006.) izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao indukcijski period, ima etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost BHT i ekstrakt crnog čaja u suncokretovom ulju.

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati oksidacijsku stabilnost ili održivost različitih vrsta biljnih ulja i njihovih kombinacija (smjese dvije vrste ulja) te utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess®CS (0,1 %) i StabilEnhance®OSR (0,1 %) kao i sintetskog antioksidansa propil galata (0,01 %) na produženje oksidacijske stabilnosti smjese dvije vrste biljnih ulja. Dodatkom pojedinih biljnih ulja u suncokretovo ulje nastoji se dobiti smjesa ulja takvog sastava masnih kiselina i prirodnih antioksidansa koja će osigurati veću oksidacijsku stabilnost u odnosu na stabilnost čistog suncokretovog ulja. Navedeni prirodni antioksidansi ispitivani su u smjesama ulja radi dobivanja veće održivosti u odnosu na primjenu sintetskog antioksidansa čija se uporaba danas nastoji izbjeći.

## Materijal i metode

Ispitivanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti provesti će se različitim vrstama rafiniranih biljnih ulja: suncokretovo ulje, ulje kukuruzne klice, repičino ulje, sojino ulje i ulje koštica grožđa. Ispitivana biljna ulja nabavljena su u trgovini sa označenim dužim rokom trajnosti. Udio najvažnijih masnih kiselina ispitivanih ulja je slijedeći: suncokretovo ulje (oleinska 21-23 %, linolna 62-67 %); ulje kukuruzne klice (oleinska 24-32 %, linolna 55-62 %); repičino ulje (oleinska 60 %, linolna 20 %); sojino ulje (oleinska 17-26 %, linolna 50-60 %); ulje koštica grožđa (oleinska 12-28 %, linolna 60-78 %) (Dimić, 2005). Smjese dvije vrste ulja (100 mL) pripremljene su mehaničkim miješanjem suncokretovog ulja (50 %) i ostalih pojedinih vrsta ulja (50 %), tako da smo dobili slijedeće uzorke: ulje kukuruzne klice + suncokretovo ulje (50:50), repičino ulje + suncokretovo ulje (50:50), sojino ulje + suncokretovo ulje (50:50), ulje koštica grožđa + suncokretovo ulje (50:50).

Istraživanje utjecaja dodatka antioksidansa na stabilnost ili održivost navedenih smjesa ulja provedeno je sa sintetskim antioksidansom propil galatom (0,01 %) i dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess®CS (0,1 %) i StabilEnhance®OSR (0,1 %).

OxyLess®CS - ekstrakt ružmarina u praškastoj formulaciji, dobiven iz *Rosmarinus officinalis L.*, udio karnosolne kiseline 18-22 %, suhi ekstrakt 92-98 %, proizvođač Naturex, Francuska.

StabilEnhance®OSR - ekstrakt ružmarina u tekućoj formulaciji, dobiven iz *Rosmarinus officinalis L.*, udio karnosolne kiseline min. 5 %, proizvođač Naturex, Francuska.

Propil galat - sintetski antioksidans, proizvođač firma Danisco, Danska.

Pojedini antioksidans je dodan direktno u smjesu ulja i mehanički homogeniziran pri temperaturi 70 °C tijekom 30 minuta.

Ispitivanje početnih kemijskih karakteristika (parametara kvalitete) biljnih ulja korištenih za izradu smjese ulja provedeno je primjenom standardnih metoda.

### *Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)*

Kiselost biljnih ulja nastaje kao rezultat hidrolize triacilglicerola djelovanjem enzima lipaze uz prisustvo vode, a izražena je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina. Slobodne masne kiseline određene su standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ . Rezultat određivanja kiselosti biljnih ulja izražava se kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) te je izračunat kao oleinska kiselina.

### *Određivanje peroksidnog broja (Pbr)*

Peroksidni broj je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije biljnih ulja. Peroksidni broj ulja određen je standardnom metodom (ISO 3960:1998). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalog peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol /kg).

### *Određivanje anisidinskog broja (Abr)*

Vrijednost anisidinskog broja (Abr) omogućava direktan uvid u količinu ne hlapljivih karbonilnih spojeva koji predstavljaju sekundarne produkte oksidacije biljnih ulja (aldehidi) nastalih razgradnjom nestabilnih primarnih produkata oksidacije (hidroperoksida). Nastali ne hlapljivi karbonilni spojevi negativno utječu na senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost ili održivost biljnih ulja. Iz vrijednosti Abr može se procijeniti održivost jestivog ulja, pri čemu veća vrijednost ovog broja ukazuje na slabiju održivost ulja. Smatra se da biljno ulje dobre kvalitete treba imati vrijednost anisidinskog broja manju od 10 (nema ograničenja u zakonskom propisu). Anisidinski broj ispitivanih biljnih ulja određen je standardnom metodom (ISO 6885).

Određivanje Abr temelji se na reakciji p- anisidina sa višim nezasićenim aldehydima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju (octenoj kiselini), pri čemu nastaju Schiff-ove baze.

#### *Određivanje Totox broja (TB)*

Peroksidni broj (Pbr) u kombinaciji sa anisidinskim brojem (Abr) koristi se za određivanje ukupne oksidacijske vrijednosti (OV) biljnih ulja ili Totox broja (ISO 6885:2006). Rezultat Totox broja (TB) izračunava se prema izrazu:

$$\text{Totox broj} = 2 \text{ Pbr} + \text{Abr}$$

Totox broj ili oksidacijska vrijednost ulja smatra se vrlo korisnim pokazateljem kvalitete i oksidacijske stabilnosti ulja jer se preko anisidinskog broja dobije podatak o oksidacijskoj prošlosti ulja, a preko peroksidnog broja o trenutnom oksidacijskom stanju ulja.

#### *Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja (Rancimat test)*

Poznavanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti biljnih ulja je važan podatak kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete naročito senzorskih svojstava. Oksidacijska stabilnost pojedinačnih ulja kao i smjese dvije vrste biljnih ulja sa i bez dodanog antioksidansa određena je testom ubrzane oksidacije ulja primjenom Rancimat uređaja (ISO 6886:1996). Ovaj test temelji se na ubrzanom kvarenju biljnih ulja pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka, pri čemu se induksijski period (IP) određuje na osnovi količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina. Induksijski period (vrijeme u satima) ukazuje na otpornost ulja prema oksidaciji. Što je induksijski period duži to je stabilnost ili održivost biljnih ulja veća. Korišten je automatski uređaj za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Rancimat model 743 (Metrohm, Švicarska), kod uvjeta rada: masa uzorka ulja 3,0 g, temperatura 120 °C, protok zraka 9 L/h. Dobiveni rezultat je izražen kao induksijski period (IP) u satima. Djelovanje

antioksidansa (prirodnog i sintetskog) na poboljšanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti istraživanih smjesa biljnih ulja određeno je stabilizacijskim ili zaštitnim faktorom (PF) prema izrazu (Yanishlieva and Marinova, 2001):

$$\text{PF} = \text{IP}_{\text{inh}} / \text{IP}_0$$

$\text{IP}_{\text{inh}}$  = induksijski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa (h)

$\text{IP}_0$  = induksijski period uzorka ulja bez antioksidansa (h)

Zaštitni faktor (PF) označava koliko se puta povećava stabilnost ili održivost nekog ulja dodatkom antioksidansa.

Određivanje oksidacijske stabilnosti svih uzoraka ulja provedeno je u duplikatu, a prikazana je srednja vrijednost induksijskog perioda. Duži induksijski period (IP) ukazuje na snažniju aktivnost antioksidansa, a veća vrijednost zaštitnog faktora (PF) od 1,0 ukazuje na bolju zaštitu ulja od autooksidacije (Gramza et al., 2006.).

#### *Statistička analiza*

Za statističku obradu podataka i grafičke prikaze korišteni su programi Statistika 8.0 (StatSoft Inc., USA, 2008) i Excel (Microsoft Office, 2003). Rezultati u tablicama određivali su se analizom varijance (ANOVA). Utjecaj vrste antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese ulja testiran je izračunavanjem najmanje značajne razlike (LSD;  $p < 0,05$ ). Svaka vrijednost u tablici predstavlja prosječnu vrijednost od dva mjerenja sa standardnom devijacijom.

## **Rezultati i rasprava**

### *Kvaliteta biljnih ulja*

Početne kemijske karakteristike (slobodne masne kiseline, peroksidni broj, anisidinski broj, Totox broj) i oksidacijska stabilnost različitih vrsta biljnih ulja korištenih za izradu smjese dvije vrste ulja prikazani su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Početne kemijske karakteristike i oksidacijska stabilnost biljnih ulja  
**Table 1.** Initial chemical characteristics and oxidative stability of vegetable oils

Biljno ulje	SMK (% oleinske)	Pbr (mmol/kg)	Abr	TB	IP (h)
1. Suncokretovo ulje	0,06 ± 0,01	0,22 ± 0,12	7,23 ± 0,09	7,67	2,58 ± 0,09
2. Ulje kukuruzne klice	0,13 ± 0,01	0,71 ± 0,03	7,83 ± 0,02	9,25	4,89 ± 0,07
3. Repičino ulje	0,06 ± 0,00	0,83 ± 0,02	6,98 ± 0,11	8,64	4,36 ± 0,02
4. Sojino ulje	0,17 ± 0,01	0,92 ± 0,07	8,59 ± 0,12	10,43	3,34 ± 0,12
5. Ulje koštica grožđa	0,07 ± 0,02	1,89 ± 0,09	8,91 ± 0,12	12,69	2,69 ± 0,08

SMK - slobodne masne kiseline izražene kao % oleinske kiseline  
Pbr - peroksidni broj, mmol/kg ulja  
Abr - anisidinski broj  
TB - Totox broj ili oksidacijska vrijednost ulja  
IP - induksijski period u satima (h); Rancimat test

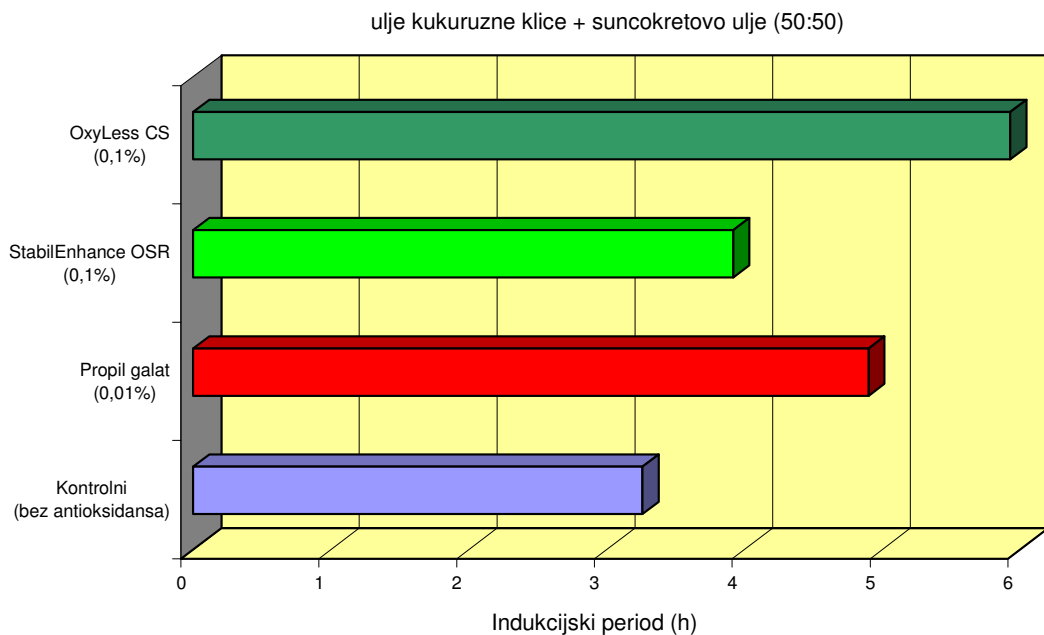
SMK - free fatty acids expressed as % oleic acid  
Pbr - peroxide value, mmol/kg oil  
Abr - anisidine value  
TB - Totox value or Total oxidation value  
IP - induction period in hours (h); Rancimat test

Vrijednosti dobivene za slobodne masne kiseline (SMK) i peroksidni broj (Pbr) ukazuju na to da su ispitivane vrste biljnih ulja dobre kvalitete te su u skladu sa *Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (Narodne novine 22/10.)*. Izračunati anisidinski broj (Abr) i Totox broj (TB) također ukazuju na zadovoljavajuću kvalitetu ulja. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja izražena induksijskim periodom (IP) dobivena Rancimat testom pokazuje da su ispitivana ulja dobre održivosti i otpornosti prema oksidacijskom kvarenju. Dobivena vrijednost za održivost sojinog ulja je u skladu s istraživanjima Farhoosha (2007) koji je ispitivao utjecaj parametara provedbe Rancimat testa na oksidacijsku stabilnost sojinog ulja.

### Oksidacijska stabilnost smjese ulja

Rezultati istraživanja oksidacijske stabilnosti smjese dvije vrste ulja (50:50), te utjecaj dodatka sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%) i prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess®CS i StabilEnhance®OSR, udjela 0,1% na produženje stabilnosti ili održivosti smjese ulja prikazani su na Slikama 1 i 2 te u Tablici 2.

Rezultati utjecaja dodatka navedenih antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese ulja kukuruzne klice i suncokretovog ulja (50:50) vidljivi su na Slici 1 i Tablici 2.



**Slika 1.** Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese ulja (ulje kukuruzne klice + suncokretovo ulje; 50:50), izražen kao induksijski period

**Fig. 1.** Antioxidants influence on blend oil (corn oil + sunflower oil; 50:50) stability, expressed as induction period

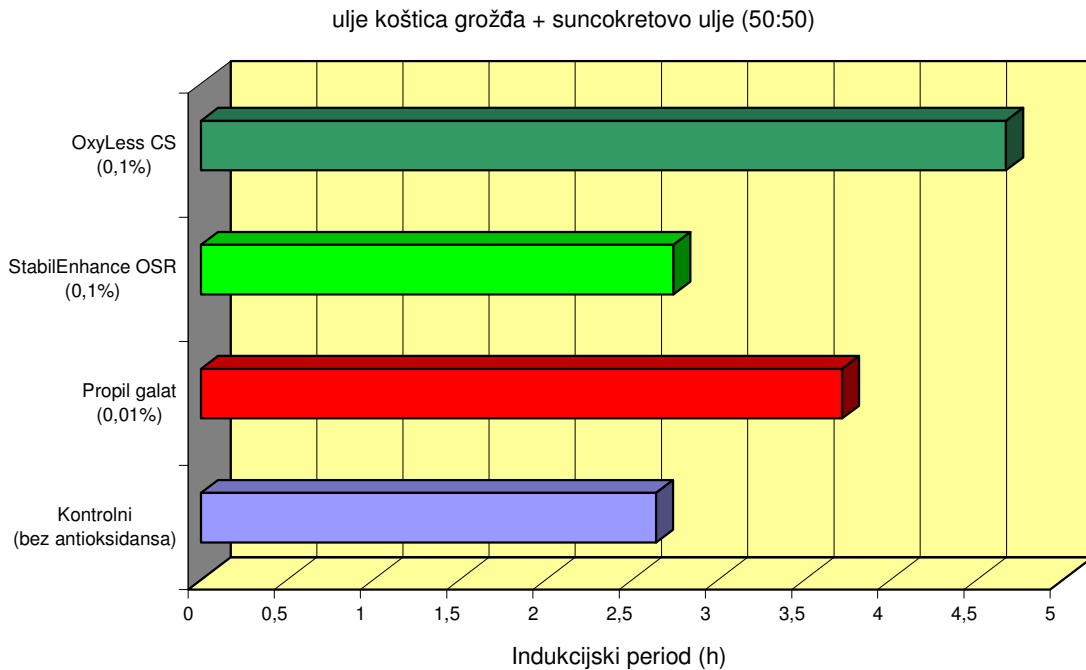
Kontrolni uzorak smjese ulja bez dodanog antioksidansa pokazao je vrijednost indukcijskog perioda 3,26 (h). Vidljivo je da rezultat IP ukazuje na otpornost smjese ulja prema oksidaciji, veći IP znači da ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost ili održivost. Dodatkom ulja kukuruznih klica (50 %) u suncokretovo ulje nastaje smjesa ulja u kojoj je došlo do takvog sastava masnih kiselina i prirodnih antioksidansa čime je produžen IP u odnosu na čisto suncokretovo ulje (IP je 2,58 h). Dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina OxyLess® CS (0,1 %) i sintetskog antioksidansa propil galata (0,01 %) znatno produžuje vrijeme indukcijskog perioda (u satima) u odnosu na antioksidacijsku aktivnost StabilEnhance® OSR (0,1 %), čime je ova smjesa ulja bolje zaštićena od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt ružmarina OxyLess® CS pokazuje daleko veću efikasnost zaštite ove smjese ulja od procesa autooksidacije, što je izraženo dužim indukcijskim periodom (IP) 5,93 (h) (Tablica 2). Chu i Hsu, (1999) istraživali su utjecaj ekstrakta ružmarina, askorбил palmitata i tokoferola na stabilnost ulja kikirikija primjenom OSI testa. Ukazali su da sva tri dodana antioksidansa povećavaju vrijednost OSI indeksa, a najveći utjecaj na porast održivosti ulja imao je ekstrakt ružmarina. Frankel et al. (1996) utvrđuju da dodatak ekstrakta ružmarina, karnosolne i ružmarinske kiseline bolje štite ulje kukuruzne klice od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu karnosola. Također, Merrillet et al. (2008) izvješćuju o oksidacijskoj stabilnosti konvencionalnih i visoko-oleinskih biljnih ulja te o utjecaju antioksidansa (ekstrakt ružmarina, askorбил palmitat, TBHQ i smjesa tokoferola) na stabilnost ulja primjenom OSI testa (110 °C, protok zraka  $2,5 \pm 0,2$  mL/sek.). Ulje kukuruzne klice pokazuje odličnu održivost, a dodani antioksidansi uspješno produžuju stabilnost ulja.

U Tablici 2 prikazan je utjecaj dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese repičinog ulja i ulja suncokreta (50:50). Stabilnost ove smjese ulja bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak) izražena indukcijskim periodom (IP) bila je 2,72 (h). Dodatkom repičinog ulja u suncokretovo ulje došlo je

do promjene sastava masnih kiselina u smjesi ulja pri čemu se povećao udio oleinske kiseline kojom je bogato repičino ulje, a time je poboljšana stabilnost smjese ulja prema oksidaciji u odnosu na stabilnost čistog suncokretovog ulja. Dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess® CS (0,1 %) postignuta je znatno veća stabilnost ili održivost ove smjese ulja kod navedenih uvjeta Rancimat testa u odnosu na stabilnost ostvarenu dodatkom StabilEnhance® OSR (0,1 %). Zapaženo je da dodatak ekstrakta ružmarina StabilEnhance® OSR (0,1 %) samo neznatno povećava indukcijski period ove smjese ulja u odnosu na kontrolni uzorak. Održivost smjese ulja porasla je do vrijednosti IP 4,01 (h) primjenom OxyLess® CS (0,1 %) što ukazuje na veću antioksidacijsku aktivnost ovog ekstrakta ružmarina u odnosu na propil galat (0,01 %) gdje je indukcijski period 3,79 (h) (Tablica 2). Nguyen et al. (1999) izvješćuju da je ekstrakt ružmarina bolji antioksidans za dobivanje veće stabilnosti ili održivosti repičinog ulja u odnosu na stabilnost suncokretovog ulja.

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese sojinog ulja i suncokretovog ulja (50:50) izneseni su u Tablici 2. Vrijednost indukcijskog perioda kontrolnog uzorka smjese ulja bez dodanog antioksidansa bila je 2,59 (h). Dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess® CS u smjesu navedenih ulja došlo je do znatnog porasta vrijednosti indukcijskog perioda (IP) koja iznosi 5,05 (h), a to nam ukazuje na veću otpornost smjese ulja prema oksidacijskom kvarenju. Stabilnost ili održivost smjese ulja dodatkom sintetskog antioksidansa propil galata također je veća (IP je 3,84 h) u odnosu na postignutu održivost s ekstraktom ružmarina StabilEnhance® OSR (IP je 3,36 h). Warner (2005) utvrđuje veću efikasnost zaštite sojinog ulja od autooksidacijskog kvarenja dodatkom prirodnog antioksidansa.

Oksidacijska stabilnost smjese ulja koštica grožđa i suncokretovog ulja (50:50) sa i bez dodanog antioksidansa prikazana je na Slici 2 i u Tablici 2.



**Slika 2.** Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese ulja (ulje koštica grožđa + suncokretovo ulje; 50:50), izražen kao induksijski period

**Fig. 2.** Antioxidants influence on blend oil (grape seed oil + sunflower oil; 50:50) stability, expressed as induction period

Kontrolni uzorak ove smjese ulja imao je vrijednost induksijskog perioda 2,64 (h) u navedenim uvjetima Rancimat testa (120 °C, 9 L/h). Znaatan porast stabilnosti ili održivosti smjese ulja, izražen kao 77 % veći induksijski period dobiven je primjenom ekstrakta ružmarina OxyLess®CS i iznosi 4,67 (h). Međutim, na slici 2 vidljivo je da je održivost smjese ulja neznatno veća kada se koristi ekstrakt ružmarina StabilEnhance®OSR, dobivena je malo veća vrijednost induksijskog perioda. Dodatak propil galata u smjesu ulja produžuje induksijski period na 3,72 h čime je ulje više zaštićeno od oksidacijskog kvarenja u odnosu na dodatak StabilEnhance®OSR.

Djelovanje korištenih antioksidansa na poboljšanje oksidacijske stabilnosti istraživanih smjesa biljnih ulja, izraženo stabilizacijskim ili zaštitnim faktorom (PF) prikazano je u Tablici 2. Vrijednosti zaštitnog faktora (PF) u svim ispitivanim smjesama ulja pokazuju da ekstrakt ružmarina OxyLess®CS (0,1 %) ima veću efikasnost zaštite ulja od procesa autooksidacije zbog snažnije antioksidacijske aktivnosti. Erkanet al. (2008) izvještavaju da ekstrakt ružmarina ima veliku antioksidacijsku aktivnost zbog

visokog udjela fenolnih tvari. Tako ovaj prirodni antioksidans OxyLess®CS ostvaruje 1,95 puta veću stabilnost ili održivost smjese sojinog i suncokretovog ulja (50:50) gdje je postignut zaštitni faktor PF 1,949. Martinez-Tome et al. (2001) ukazuju da je ekstrakt ružmarina efikasniji u zaštiti rafiniranog maslinovog ulja u odnosu na sintetske antioksidanse propil galat (PG), BHA, BHT. Ekstrakt ružmarina StabilEnhance®OSR (0,1 %) najviše povećava stabilnost ili održivost (1,3 puta) smjese sojinog i suncokretovog ulja, pri čemu je vrijednost PF 1,297 u odnosu na druge ispitivane smjese ulja. Sintetski antioksidans propil galat (0,01 %) pokazao je veću efikasnost porasta stabilnosti ili održivosti kod smjese ulja kukuruznih klica i suncokretovog ulja (50:50), pri čemu je dobiveni PF 1,503. To znači da propil galat pokazuje veću zaštitu ove smjese ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na zaštitu drugih ispitivanih smjesa ulja. Silva et al. (2001) izvještaju da je efikasnija primjena propil galata u zaštiti od oksidacije rafiniranog suncokretovog ulja u odnosu na primjenu prirodnog antioksidansa tokoferola.

**Tablica 2.** Određivanje induksijskog perioda (IP) i zaštitnog faktora (PF) sa Rancimat testom  
**Table 2.** Induction period (IP) and protection factors (PF) determined by the Rancimat test

Antioksidans	Koncentracija %	KUK-SUN		REP-SUN		SOJ-SUN		GRO-SUN	
		IP (h)	PF	IP (h)	PF	IP (h)	PF	IP (h)	PF
Kontrolni uzorak	0	3,26 <sup>a</sup> ±0,05	1,0	2,72 <sup>a</sup> ±0,02	1,0	2,59 <sup>a</sup> ±0,04	1,0	2,64 <sup>a</sup> ±0,06	1,0
PG	0,01 %	4,90 <sup>b</sup> ±0,06	1,503	3,79 <sup>b</sup> ±0,10	1,393	3,84 <sup>b</sup> ±0,21	1,483	3,72 <sup>b</sup> ±0,22	1,409
OSR	0,1 %	3,92 <sup>c</sup> ±0,09	1,202	2,83 <sup>c</sup> ±0,06	1,041	3,36 <sup>c</sup> ±0,14	1,297	2,74 <sup>a</sup> ±0,11	1,038
CS	0,1 %	5,93 <sup>d</sup> ±0,02	1,819	4,01 <sup>d</sup> ±0,01	1,474	5,05 <sup>d</sup> ±0,03	1,949	4,67 <sup>c</sup> ±0,02	1,769

Prosječne vrijednosti kojima je unutar istog stupca pridodano isto slovo ne razlikuju se značajno prema LSD testu ( $p < 0,05$ ).

KUK-SUN: ulje kukuruzne klice + suncokretovo ulje (50:50)

REP-SUN: repičino ulje + suncokretovo ulje (50:50)

SOJ-SUN: sojino ulje + suncokretovo ulje (50:50)

GRO-SUN: ulje koštica grožđa + suncokretovo ulje (50:50)

PG – propil galat

StabilEnhance<sup>®</sup>OSR – ekstrakt ružmarina

Oxy Less<sup>®</sup>CS – ekstrakt ružmarina

Means within the same column marked with the same letter are not significantly different according LSD test ( $p < 0,05$ ).

KUK-SUN: corn oil + sunflower oil (50:50)

REP-SUN: rapeseed oil + sunflower oil (50:50)

SOJ-SUN: soybean oil + sunflower oil (50:50)

GRO-SUN: grape seed oil + sunflower oil (50:50)

PG - propyl gallate

StabilEnhance<sup>®</sup>OSR – rosemary extract

Oxy Less<sup>®</sup>CS – rosemary extract

## Zaključak

Na osnovi rezultata istraživanja oksidacijske stabilnosti ili održivosti smjese dvije vrste biljnih ulja (50:50), bez i s dodatkom antioksidansa, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ekstrakt ružmarina Oxy Less<sup>®</sup>CS usporava oksidaciju ispitivanih smjesa biljnih ulja, odnosno značajno povećava oksidacijsku stabilnost ili održivost smjesa ulja u odnosu na stabilnost kontrolnog uzorka.
- Dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy Less<sup>®</sup>CS (0,1 %) pokazuje znatno veću vrijednost induksijskog perioda u svim ispitivanim smjesama biljnih ulja u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina StabilEnhance<sup>®</sup>OSR (0,1 %) i propil galata (0,01 %).
- Ekstrakt ružmarina Oxy Less<sup>®</sup>CS (0,1 %) pokazuje veću efikasnost zaštite svih ispitivanih smjesa ulja od procesa autooksidacije, tako da 1,95 puta povećava stabilnost ili održivost smjese sojinog i suncokretovog ulja.
- Ekstrakt ružmarina StabilEnhance<sup>®</sup>OSR (0,1 %) efikasnije štiti smjesu sojinog i suncokretovog ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na zaštitu drugih ispitivanih smjesa ulja.
- Propil galat (0,01 %) najviše povećava oksidacijsku stabilnost smjese ulja kukuruznih klica i suncokretovog ulja i to za 1,503 puta u odnosu na održivost smjesa drugih biljnih ulja.

## Literatura

- Abramović, H., Abram, H. (2006): Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil, *Acta agriculturae Slovenica* 87 (2), 255-261.
- Ahn, J-H., Kim, Y-P., Seo, E-M., Choi, Y-K., Kim, H-S. (2008): Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil, *Journal of Food Engineering* 84, 327-334.
- Bera, D., Lahiri, D., Nag, A. (2006): Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants, *Journal of Food Engineering* 74, 542-545.
- Broadbent, C.J., Pike, O.A. (2003): Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 80, 59-63.
- Chu, Y.H., Hsu, H.F. (1999): Effects of antioxidants on peanut oil stability, *Food Chemistry* 66 (1), 29-34.
- Dimić, E. (2005): Hladno ceđena ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, 99-102.
- Erkan, N., Ayranci, G., Ayranci, E. (2008): Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol, *Food Chemistry* 110, 76-82.
- Farhoosh, R. (2007): The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 84, 205-209.
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M. (2008): Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions, *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (6), 587-592.

- Frankel, E.N., Huang, S-W., Aeschbach, R., Prior, E. (1996): Antioxidant activity of rosemary extract and its constituents carnosic acid, carnosol and rosmarinic acid in bulk oil and oil-in-water emulsion, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 44, 131-135.
- Gramza, A., Khokhar, S., Yoko, S., Gliszczynska-Swiglo, A., Hes, M., Korczak, J. (2006): Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content, *European Journal of Lipid Science and Technology* 108, 351-362.
- Gray, J.I. (1978): Measurement of lipid oxidation: a review, *Journal of the American Oil Chemists Society* 55, 539-546.
- Martinez-Tome, M., Jimenez, A.M., Ruggieri, S., Frega, N., Strabbioli, R., Murcia, M.A. (2001): Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives, *Journal Food Prot* 64 (9), 1412-1419.
- Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004.): Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature, *Journal of the American Oil Chemists Society* 81, 577-583.
- Merrill, L.I., Pike, O.A., Ogden, L.V. (2008): Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants, *Journal of the American Oil Chemists Society* 85, 771-776.
- Nguyen, N.T.T., Pokorny, J., Korczak, J. (1999): Antioxidant activities of rosemary and sage extracts in rapeseed and sunflower oils, *Czech. J. Food Science* 17, 121-126.
- Pan, Y., Zhang, X., Wang, H., Liang, Y., Zhu, J., Li, H., Zhang, Z., Wu, Q. (2007): Antioxidant potential of ethanolic extract of *Polygonum cuspidatum* and application in peanut oil, *Food Chemistry* 105, 1518-1524.
- Pravilnik o jestivim uljim i mastima, Narodne novine, 22, 2010.
- Silva, F.A.M., Borges, F., Ferreira, M.A. (2001): Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 49 (8), 3936-3941.
- Shahidi, F. (2005): Bailey's Industrial Oil & Fat Products (Sixth edition), Volume 1, Edible Oil & Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects, Eiley-Interscience publication, pp. 269-513.
- Suja, K.P., Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C. (2004): Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection, *Food Chemistry* 84, 393-400.
- Warner, K. (2005): Effects on the flavor and oxidative stability of stripped soybean and sunflower oils with added pure tocopherols, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 53, 9906-9910.
- Yanishlieva, Nedyalka V., Marinova, Emma M. (2001): Stabilisation of edible oils with natural antioxidants, *European Journal of Lipid Science and Technology* 103, 752-767.
- [http://hidra.srce.hr/arhiva/263/55195/narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010\\_02\\_22\\_544.html](http://hidra.srce.hr/arhiva/263/55195/narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010_02_22_544.html)

Received: May 19, 2010

Accepted: July 12, 2010

## Influence of propyl gallate and rosemary extract on oxidative stability of blend vegetable oils

T. Moslavac<sup>1\*</sup>, A. Pozderović<sup>1</sup>, Anita Pichler<sup>1</sup>, Katica Volmut<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia

<sup>2</sup>IPK TVORNICA ULJA ČEPIN d.o.o., Grada Vukovara 18, 31431 Čepin, Croatia

original scientific paper

### Summary

In this study, the antioxidant effect of propyl gallate (0,01 %) in blends of sunflower oil and other oil (50:50) was compared to that of natural rosemary extract Oxy'Less<sup>®</sup>CS (0,1 %) and StabilEnhance<sup>®</sup>OSR (0,1 %). Blends of sunflower oil (50 %) and other oil varieties (50 %) studied were soybean, corn, rapeseed and grape seed. The oxidative stability of different vegetable oil blends, with and without added synthetic and natural antioxidants, was evaluated using the Rancimat test conditions. The result of oil oxidation was expressed as induction period (IP) on the basis of which is calculated protection factors (PF). Stability is proportional to the induction period. Natural antioxidants rosemary extract Oxy'Less<sup>®</sup>CS increase the stability of blends of sunflower oil and other oil (50:50) more efficiently than StabilEnhance<sup>®</sup>OSR and propyl gallate. The results showed the highest antioxidant activity, measured as an induction period and protection factors, has rosemary extract Oxy'Less<sup>®</sup>CS in all blend oils. Synthetic antioxidant propyl gallate efficiently increase of oxidative stability of blend oils than StabilEnhance<sup>®</sup>OSR.

**Keywords:** vegetable oils, oxidative stability, propyl gallate, rosemary extract