

Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja

Sažetak

Jestiva ulja s visokim udjelom nezasićenih masnih kiselina, a naročito s polinezasićenim masnim kiselinama, osjetljivija su na oksidaciju. Oksidacijska stabilnost različitih smjesa biljnih ulja, s dodanim sintetskim i prirodnim antioksidansom i bez njega, ispitivana je primjenom Rancimat testa. Ispitivana je kombinacija suncokretovog ulja (50%) i ostalih pojedinih vrsta biljnih ulja (50%): repičino ulje, ulje kukuruzne klice, sojino ulje i ulje pšeničnih klica. U ovom je radu istraživan utjecaj sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%), prirodnog ekstrakta ružmarina Oxy´Less´Clear (0,5%) i prirodnog ekstrakta zelenog čaja (0,3%) na oksidacijsku stabilnost smjese suncokretovog ulja i ostalih vrsta biljnih ulja (50:50). Oksidacija smjese dviju vrsta biljnih ulja (50:50) inducirana je i mjerena primjenom Rancimat testa (model 743, Metrohm). Rezultat oksidacije ulja izražen je s indukcijskim periodom (IP) na bazi kojih je računat i zaštitni faktor (PF). Prirodni antioksidans ekstrakt zelenog čaja uspješnije povećava oksidacijsku stabilnost smjese suncokretovog ulja i ostalih ispitivanih ulja (50:50) u testiranim dozama u odnosu na prirodni ekstrakt ružmarina Oxy´Less´Clear i sintetski propil galat. Rezultat istraživanja pokazuje da veću antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao indukcijski period, ima ekstrakt zelenog čaja u odnosu na ekstrakt ružmarina Oxy´Less´Clear i propil galata u svim ispitivanim smjesama biljnih ulja.

Ključne riječi: biljna ulja, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidans, propil galat

Uvod

Biljna ulja predstavljaju proizvod ograničenog vremena trajnosti jer brzo podliježu nepoželjnim promjenama (enzimski ili mikrobiološki procesi, kemijske reakcije) što rezultira kvarenjem ulja. Održivost biljnih ulja ili oksidacijska stabilnost predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije, od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete. Oksidacijsko kvarenje biljnih ulja najčešći je tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije nezasićenog lanca masne kiseline (Dimić, 2000.). Poznavanje održivosti biljnih ulja važno je i za definiranje roka upotrebe ulja. Pojava i brzina procesa autooksidacije biljnih ulja ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju (prooksidansi) ili usporavaju (antioksidansi) ovu reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004.). U malim količinama nastali produkti procesa autooksidacije narušavaju senzorska svojstva biljnih ulja tako da daju uljima neugodan miris i okus (Broadbent i Pike,

¹ doc. dr. sc. **Tihomir Moslavac**, e-mail: Tihomir.Moslavac@ptfos.hr, 031/224-385; prof. dr. sc. **Andrija Pozderović**; **Anita Pichler**, dipl. ing.; dr. sc. **Lidija Lenart**; **Melita Pašić**, studentica, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

2003.). Metode koje se danas u praksi najčešće primjenjuju za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja su: Test ubrzane oksidacije ulja (Rancimat test i OSI indeks) te Schaal oven test (Shahidi, 2005.). Istraživanja Farhoosha i sur. (2008.) pokazuju da kinetički parametri oksidacije biljnih ulja primjenom Rancimat testa utječu na održivost ili oksidacijsku stabilnost ulja. Porast brzine oksidacijskog kvarenja biljnih ulja povezano je s porastom temperature tijekom testa ubrzane oksidacije ulja. Održivost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa, a to su tvari koje usporavaju autooksidaciju ulja. Danas su poznati razni sintetski i prirodni antioksidansi koji se primjenjuju za oksidacijsku stabilizaciju biljnih ulja (Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill, 2008.). Generalno je prihvaćeno da prirodni antioksidansi imaju efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje nego sintetski koji su jeftiniji. Bera i sur. (2006.) istraživali su termičku stabilnost sintetskih antioksidansa (TBHQ, BHT, EQ) i prirodnog antioksidansa (ajowan ekstrakt) u lanenom ulju. Utvrdili su da TBHQ ima veću termičku stabilnost, ali prirodni se antioksidans preferira zbog privlačnog začinskog mirisa i okusa. U posljednje vrijeme istražuju se različiti biljni materijali koji sadrže fenolne spojeve te pokazuju uspješna antioksidacijska svojstva za stabilizaciju biljnih ulja. Koriste se razni ekstrakti začinskih biljaka (klinčića, cimeta, origana, crnog bibera, kadulje, ružmarina i dr.) za uspješnu zaštitu od oksidacijskog kvarenja biljnih ulja kikirikija, visoko-oleinskog suncokretovog ulja te drugih ulja (Pan, 2007.; Ahn, 2008.). Gramza i sur. (2006.) izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao indukcijski period, pokazuje etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost dodanog sintetskog antioksidansa (BHT) i ekstrakta crnog čaja u suncokretovom ulju.

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati održivost ili oksidacijsku stabilnost različitih vrsta jestivih biljnih ulja i njihovih kombinacija (smjese dviju vrsta ulja omjera 50:50) te utjecaj dodatka sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%) kao i prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy'Less'Clear (0,5%) i ekstrakta zelenog čaja (0,3%) na produkciju oksidacijske stabilnosti smjese dviju vrsta biljnih ulja.

Materijal i metode

Ispitivanje održivosti ili oksidacijske stabilnosti provest će se različitim vrstama jestivih biljnih ulja: suncokretovim uljem, uljem kukuruznih klica, repičinim uljem, sojinim uljem i uljem pšeničnih klica. Kombinacija dviju vrsta biljnih ulja pripremljena je miješanjem suncokretovog ulja (50%) i pojedine vrste ispitivanih ulja (50%) tako da su dobiveni sljedeći uzorci: ulje kukuruznih klica + suncokretovo ulje (50:50), repičino ulje + suncokretovo ulje (50:50), sojino ulje + suncokretovo ulje (50:50), ulje pšeničnih klica + suncokretovo ulje (50:50). Ispitivanje utjecaja dodatka antioksidansa na održivost ili oksidacijske stabilnosti ispitivanih smjesa biljnih ulja provedeno je primjenom sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%), prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina (Oxy'Less'Clear udjela 0,5%) i ekstrakta zelenog čaja (0,3%).

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

Oxy'Less®Clear - ekstrakt ružmarina u formulaciji viskozne tekućine, dobiven iz *Rosmarinus officinalis L.*, udio karnosolne kiseline 4-5%, zaštitni faktor (PF) > 4,5, proizvođač firma Naturex, Francuska.

Ekstrakt zelenog čaja - proizveden iz lišća biljke *Camellia sinensis*, proizvođač firma Naturex, Francuska.

Određivanje pojedinih parametara kvalitete ispitivanih biljnih ulja korištenih za izradu smjese dviju vrsta ulja provedeno je primjenom standardnih metoda.

Određivanje slobodnih masnih kiselina (SMK)

Kiselost jestivih biljnih ulja nastaje kao rezultat hidrolitičke razgradnje molekule triacilglicerola. Slobodne masne kiseline u biljnim uljima 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 se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema formuli:

$$\text{SMK (\% oleinske)} = V \cdot c \cdot M / 10 \cdot m$$

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL)

c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$

M = molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$

m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g)

Određivanje peroksidnog broja (Pbr)

Vrijednost peroksidnog broja pokazatelj je stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja jedna je od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije biljnih ulja i masti. Peroksidni broj biljnih 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 ($\text{mmol O}_2/\text{kg}$). Peroksidni broj (Pbr) izračunava se prema formuli:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \cdot 5 / m \text{ (mmol O}_2/\text{kg)}$$

V₁ = volumen otopine natrij-tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošen za titraciju uzorka ulja (mL)

V₀ = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m = masa uzorka ulja (g)

Određivanje anisidinskog broja (Abr)

Anisidinski broj omogućava izravno određivanje količine nehlapljivih karbonilnih spojeva, tzv. sekundarnih produkata oksidacije biljnih ulja (aldehidi) nastalih razgradnjom primarnih produkata oksidacije (hidroperoksidi). Nastali nehlapljivi karbonilni spojevi negativno utječu na senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost jestivih biljnih ulja. Smatra se da biljno ulje dobre kvalitete treba imati vrijednost anisidinskog broja manju

od 10 (nema ograničenja u zakonskom propisu). Anisidinski broj određen je standardnom metodom (ISO 6885). Određivanje Abr temelji se na reakciji p-anisidina s višim nezasićenim aldehidima (2,4-dienal i 2-enal), pri čemu nastaju Schiffove baze.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja (Rancimat test)

Poznavanje održivosti ili oksidacijske stabilnosti biljnih ulja važno je kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se mogu sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja, bez bitnih promjena kvalitete, naročito senzorskih svojstava. Oksidacijska stabilnost ispitivanih biljnih ulja (s dodanim antioksidansom i bez njega) određena je testom ubrzane oksidacije ulja - Rancimat testom (ISO 6886:1996). Test se temelji na ubrzanom kvarenju biljnih ulja pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka, pri čemu se indukcij-ski period (IP) određuje na osnovi količine izdvojenih kratkolančanih hlapljivih organskih kiselina. Indukcijski period (vrijeme izraženo u satima) ukazuje na otpornost biljnih ulja prema oksidacijskom kvarenju. Što je dobivena vrijednost za indukcij-ski period veća, to je i održivost ili stabilnost 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 je rezultat izražen kao indukcij-ski period (IP) u satima. Djelovanje dodanog antioksidansa (sintetskog i prirodnog) na poboljšanje održivosti ispitivanih kombinacija dviju vrsta biljnih ulja određeno je stabilizacijskim ili zaštitnim faktorom (PF) izračunom prema formuli (Yanishlieva i Marinova, 2001.):

$$PF = IP_{inh} / IP_0$$

IP_{inh} = indukcij-ski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa (h)

IP_0 = indukcij-ski period uzorka ulja bez antioksidansa (h)

Zaštitni faktor (PF) označava koliko se puta poveća održivost nekog ulja ili masti dodatkom antioksidansa. Veća vrijednost indukcij-skog perioda (IP) ukazuje na dobru zaštitnu aktivnost dodanog antioksidansa, a veća vrijednost zaštitnog faktora (PF) od 1,0 ukazuje na bolju zaštitu ulja od procesa autooksidacije (Gramza, 2006.).

Statistička analiza

Svi rezultati eksperimentalnog rada rađeni su u dva ponavljanja te izraženi kao srednja vrijednost uz standardnu devijaciju. Dobivene vrijednosti istraživanih parametara analizirane su kompjutorski primjenom programa Microsoft Excel 2003.

Rezultati i rasprava

Pojedini parametri kvalitete (slobodne masne kiseline, peroksidni broj, anisidinski broj) te održivost ili oksidacijska stabilnost ispitivanih biljnih ulja korištenih za izradu smjese dviju vrsta ulja izneseni su u tablici 1.

Dobivene vrijednosti parametara kvalitete ulja prikazane kao slobodne masne kiseline (SMK) i peroksidni broj (Pbr) ukazuju na to da su ispitivane vrste biljnih ulja vrlo dobre

kvalitete te su u skladu s *Pravilnikom o temeljnim zahtjevima za jestiva ulja i masti (Narodne novine 22/10.)*. Rezultati oksidacijske stabilnosti ili održivosti biljnih ulja izraženi indukcijskim periodom (h) dobivenim Rancimat testom (120 °C, 9 L/h) pokazuju da su biljna ulja dobre održivosti i otpornosti prema oksidacijskom kvarenju. Vrijednost za održivost ili stabilnost sojinog ulja je u sukladnosti s istraživanjima Farhoosha (2007.), koji je ispitivao utjecaj parametara provedbe Rancimat testa na oksidacijsku stabilnost sojinog ulja.

Tablica 1. Parametri kvalitete i održivost biljnih ulja korištenih za izradu smjese ulja

Biljno ulje	SMK (% oleinske)	Pbr (mmol O ₂ /kg)	Abr	IP (h)
1. Suncokretovo ulje	0,07±0,01	0,22±0,11	7,23±0,08	2,49±0,07
2. Ulje kukuruzne klice	0,13±0,02	0,69±0,05	7,61±0,03	4,83±0,08
3. Repičino ulje	0,06±0,00	0,72±0,03	6,54±0,07	4,36±0,03
4. Sojino ulje	0,17±0,02	0,91±0,09	8,33±0,12	3,31±0,11
5. Ulje pšenične klice	0,12±0,03	1,93±0,13	8,98±0,17	0,86±0,09

SMK - slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

Pbr - peroksidni broj, mmol O₂/kg

Abr - anisidinski broj

IP - indukcijski period u satima (h); Rancimat test.

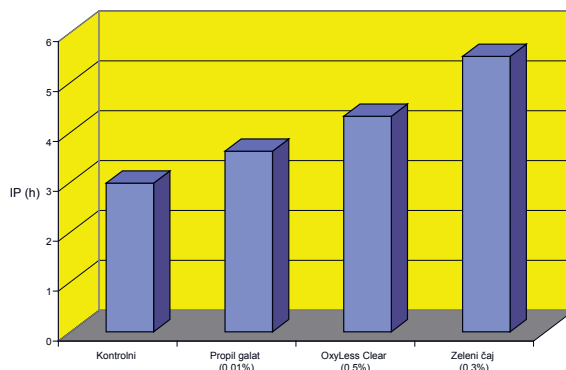
± SD, (n=2)

Oksidacijska stabilnost smjese ulja

Rezultati istraživanja održivosti ili oksidacijske stabilnosti smjese dviju vrsta biljnih ulja (udjela 50:50) te utjecaj dodatka sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%), kao i prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy´Less®Clear (0,5%) i ekstrakta zelenog čaja (0,3%) na produženje oksidacijske stabilnosti smjese biljnih ulja prikazani su u grafikonu 1 i tablici 2.

Utjecaj ispitivanih antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese repičinog ulja i suncokretovog ulja (50:50) vidljiv je u grafikonu 1.

Podaci u grafikonu 1 pokazuju da dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina Oxy´Less®Clear (0,5%) i ekstrakta zelenog čaja (0,3%) više produžuje vrijeme indukcijskog perioda (u satima) u odnosu na antioksidacijsko djelovanje dodatnog sintetskog antioksidansa propil



Graf 1. Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese repičinog ulja i suncokretovog ulja (50:50), izražen kao indukcijski period.

galata (0,01%), čime je smjesa biljnog ulja bolje zaštićena od oksidacijskog kvarenja. Oksidacijska stabilnost ili održivost te smjese ulja bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak) ima vrijednost indukcijskog perioda (IP) 2,98 (h). Dodatak ekstrakta zelenog čaja pokazuje daleko veću efikasnost zaštite smjese ulja od procesa aoutooksidacije, što je izraženo dužim indukcijskim periodom (IP) 5,52 (h) (tablica 2). Dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less'Clear ostvarena je vrijednost indukcijskog perioda 4,32 (h), što je efikasnija zaštita te smjese ulja u odnosu na dodatak propil galata gdje je IP 3,62 (h). Održivost ili stabilnost smjese repičinog i suncokretovog ulja (50:50) proporcionalna je indukcijskom periodu, veći IP znači bolju oksidacijsku stabilnost. Chu i Hsu,(1999.) ispitivali su utjecaj dodatka ekstrakta ružmarina, askorbil palmitata i tokoferola na oksidacijsku stabilnost ulja kikirikija primjenom OSI testa. Dobiveni rezultati ukazuju da sva tri antioksidansa utječu na porast vrijednosti OSI indeksa, pri čemu je najveći utjecaj na porast održivosti ulja imao ekstrakt ružmarina. Nguyen i sur. (1999.) izvješćuju da dodatak ekstrakta ružmarina pokazuje bolja antioksidacijska svojstva, čime je ostvarena veća stabilnost ili održivost repičinog ulja u odnosu na suncokretovo ulje.

Tablica 2. Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost smjese dviju vrsta ulja (50:50) izražen kao indukcijski period (IP) i zaštitni faktor (PF).

Smjesa dviju vrsta ulja (50:50)	Kontrolni uzorak	Propil galat (0,01%)		Ekstrakt ružmarina OxyLess'Clear (0,5%)		Ekstrakt zelenog čaja (0,3%)	
	IP (h)	IP (h)	PF	IP (h)	PF	IP (h)	PF
1. KUK-SUN	3,54±0,02	4,61±0,03	1,30	5,89±0,08	1,66	7,63±0,01	2,16
2. REP-SUN	2,98±0,02	3,62±0,09	1,21	4,32±0,05	1,45	5,52±0,02	1,85
3. SOJ-SUN	2,54±0,06	3,98±0,13	1,56	4,35±0,09	1,71	6,80±0,04	2,68
4. PKL-SUN	1,27±0,05	1,51±0,19	1,19	2,28±0,11	1,79	4,00±0,05	3,15

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)

PKL-SUN: ulje pšenične klice+ suncokretovo ulje (50:50)

± SD, (n=2)

Oksidacijska stabilnost smjese ulja kukuruznih klica i suncokretovog ulja (50:50) bez dodanih antioksidansa i s njima prikazana je u tablici 2. Kontrolni uzorak navedene smjese ulja imao je vrijednost indukcijskog perioda 3,54 (h) kod navedenih uvjeta provedbe Rancimat testa (120 °C, 9 L/h). Veći porast održivosti smjese ulja dobiven je primjenom ekstrakta zelenog čaja - ostvarena vrijednost indukcijskog perioda je 7,63 (h). Također je zapažena veća efikasnost zaštite smjese ulja dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less'Clear 5,89 (h) u odnosu na primjenu propil galata (4,61 h). Merrill i sur. (2008.) izvješćuju o oksidacijskoj stabilnosti konvencionalnih i visokooleinskih biljnih ulja te o utjecaju antioksidansa (ekstrakt ružmarina, askorbil palmitat, TBHQ i smjesa tokoferola) na oksidacijsku stabilnost biljnih ulja primjenom OSI testa (110 °C, protok zraka 2,5 ± 0,2

mL/sek.). Odličnu održivost ili stabilnost pokazuje ulje kukuruznih klica, a dodani antioksidansi uspješno produžuju oksidacijsku stabilnost ulja. Frankel i sur. (1996.) utvrđuju da ekstrakt ružmarina, karnosolna i ružmarinska kiselina efikasnije štite ulje kukuruzne klice od primjene karnosola.

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka antioksidansa na održivost ili stabilnost smjese sojinog ulja i suncokretovog ulja (50:50) vidljivi su u tablici 2. Dobivena vrijednost indukcijskog perioda (IP) za smjesu ulja bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak) bila je 2,54 (h). Održivost te smjese biljnih ulja dodatkom sintetskog antioksidansa propil galata povećana je u odnosu na kontrolni uzorak, što se vidi iz porasta vrijednosti IP (3,98 h). Dodatak ekstrakta zelenog čaja u smjesu ulja ostvaruje efikasniju zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja (IP je 6,80 h), što znači da je veća otpornost smjese ulja prema oksidaciji u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina Oxy'Less®Clear. Warner (2005.) utvrđuje veću uspješnost zaštite sojinog ulja od procesa autooksidacije dodatkom prirodnog antioksidansa.

Oksidacijska stabilnost smjese ulja pšeničnih klica i suncokretovog ulja (50:50) s dodatnim antioksidansom i bez njega prikazana je u tablici 2. Kontrolni uzorak smjese ulja imao je nisku vrijednost indukcijskog perioda 1,27 (h) u navedenim uvjetima Rancimat testa (120 °C, 9 L/h), što nam govori da je mala oksidacijska stabilnost smjese ulja. Znatn porast održivosti smjese ulja, izražen kao tri puta veći indukcijski period, dobiven je primjenom ekstrakta zelenog čaja (4,00 h) u odnosu na primjenu drugih ispitivanih antioksidansa.

U tablici 2 također je vidljivo djelovanje korištenih antioksidansa na poboljšanje oksidacijske stabilnosti ispitivanih smjesa biljnih ulja, izraženo zaštitnim faktorom (PF). Izračunate vrijednosti zaštitnog faktora (PF) u svim ispitivanim smjesama biljnih ulja pokazuju da ekstrakt zelenog čaja (0,3%) ima veću uspješnost zaštite ulja od procesa autooksidacije u odnosu na primjenu ekstrakta ružmarina Oxy'Less®Clear (0,5%) i propil galata (0,01%). Znači da ekstrakt zelenog čaja ima snažniju antioksidacijsku aktivnost. Ekstrakt zelenog čaja (0,3%) najviše povećava održivost smjese ulja pšeničnih klica i suncokretovog ulja, pri čemu je vrijednost zaštitnog faktora (PF) 3,15 u odnosu na druge ispitivane smjese biljnih ulja. Wanasundara et al. (1998.) također izvještavaju da je zapažena veća efikasnost zaštite morskih ribljih ulja dodatkom ekstrakta zelenog čaja u odnosu na aktivnost dodanih BHT, BHA i alfa-tokoferola. Antioksidans ekstrakt ružmarina Oxy'Less®Clear (0,5%) ostvaruje veću održivost smjese ulja pšeničnih klica i suncokretovog ulja - postignut je PF od 1,79 u odnosu na druge smjese ulja. Erkan i sur. (2008.) izvještavaju da ekstrakt ružmarina ima dobru antioksidacijsku aktivnost zbog visokog udjela fenolnih tvari. Martinez-Tome i sur. (2001.) ukazuju da je ekstrakt ružmarina efikasniji u zaštiti rafiniranog maslinovog ulja u odnosu na sintetske antioksidanse (PG, BHA, BHT). Dodatak sintetskog antioksidansa propil galata (0,01%) pokazao je veći porast održivosti kod smjese sojinog ulja i suncokretovog ulja, pri čemu je zaštitni faktor 1,56. To znači da propil galat pokazuje veću zaštitu te smjese ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na zaštitu drugih ispitivanih smjesa ulja.

Silva i sur. (2001.) ukazuju na uspješniju primjenu propil galata u zaštiti od oksidacijskog kvarenja rafiniranog suncokretovog ulja u odnosu na primjenu tokoferola.

Zaključak

Rezultati istraživanja održivosti ili oksidacijske stabilnosti smjese dviju vrsta biljnih ulja, s dodatkom antioksidansa i bez njega, dovode do sljedećih zaključaka:

Dodatak prirodnog antioksidansa ekstrakta zelenog čaja više usporava oksidacijsko kvarenje ispitivanih smjesa biljnih ulja, znači da bolje povećava održivost smjese ulja u odnosu na dodatak ekstrakta ružmarina Oxy'Less®Clear i propil galata.

Primjena prirodnog antioksidansa ekstrakta zelenog čaja (0,3%) dovodi do veće vrijednosti indukcijskog perioda u svim smjesama biljnih ulja.

Ekstrakt zelenog čaja pokazuje veću efikasnost zaštite svih ispitivanih smjesa biljnih ulja od procesa autooksidacije, a najviše povećava održivost (tri puta) smjese ulja pšeničnih klica i suncokretovog ulja.

Ekstrakt ružmarina Oxy'Less®Clear najviše povećava održivost smjese ulja pšeničnih klica i suncokretovog ulja od oksidacije u odnosu na zaštitu drugih smjesa ulja.

Propil galat uspješnije povećava održivost smjese sojinog i suncokretovog ulja.

Literatura

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., Turkulov, J. (2000.): Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet: 111-116.

Erkan, N., Ayranci, G., Ayranci, E. (2008.): Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, black-seed (*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.
- 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.
- 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: 269-513.
- Wanasundara, U.N., Shahidi, F. (1998.): Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chemistry* 63 (3): 335-342.
- 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.

Scientific study

Influence of antioxidants on oxidative stability of blend vegetable oils

Summary

The edible oils with higher contents of unsaturated fatty acids, especially polyunsaturated fatty acids, are more susceptible to oxidation. The oxidative stability of different vegetable oil blends, with and without added synthetic and natural antioxidants, was evaluated using the Rancimat test conditions. Blends of sunflower oil (50%) and other oil varieties (50%) studied were rapeseed, corn, soybean and wheat germ. 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'Clear (0,5%) and natural green tea extract (0,3%). The oxidation was induced and measured using Rancimat test (model 743, Metrohm). The result of oil oxidation was expressed as induction period (IP) on the basis of which is calculated protection factors (PF). Natural antioxidants green tea extract increase the oxidative stability of blends of sunflower oil and other oil (50:50) at dosage tested more efficiently than natural rosemary extract Oxy'Less'Clear and synthetic propyl gallate. The results showed the highest antioxidant activity, measured as an induction period, with green tea extract comparable to rosemary extract Oxy'Less'Clear and propyl gallate activity in all blend vegetable oils.

Key words: vegetable oils, oxidative stability, natural antioxidant, propyl gallate