

Moslavac T.¹, Pozderović A.¹, Anita Pichler¹, Antonija Perl Pirički¹, Katica Volmut¹, Benčić Đ.²

Znanstveni rad

Komparativna studija oksidacije stabilnosti različitih biljaka s rancimat metodom i oven testom

Sažetak

Oksidacija lipida je prepoznata kao glavni problem u jestivim uljima, ona prouzrokuje važnu promjenu kemijskih, senzorskih i nutritivnih svojstava. Oksidacijska stabilnost različitih biljnih ulja istraživana je primjenom Rancimat metode baziranoj na konduktometrijskom mjerenju i Oven testom (63 °C) baziranom na određivanju peroksidnog broja. Ispitivanja su provedena sa različitim biljnim uljima: suncokretovo ulje, visokooleinsko suncokretovo ulje, bademovo ulje, ulje pšeničnih klica, ulje šafranke i orahovo ulje. Oksidacija ulja inducirana je i mjerena primjenom Rancimat uređaja (uzorak 3,0 g, temperatura 120 °C, protok zraka 9 L/h).

Rezultat oksidacije ulja izražen je sa indukcijskim periodom (IP). Stabilnost ulja proporcionalna je indukcijskom periodu. Rezultati mjerenja dobiveni Rancimat metodom podudaraju se sa onim baziranim na klasičnoj titraciji Oven testom. Primjenom ovih metoda za praćenje stabilnosti biljnih ulja vidljivo je da visokooleinsko suncokretovo ulje ima najbolju stabilnost prema oksidaciji upravo zbog visokog udjela oleinske kiseline, a orahovo ulje ostvaruje najmanju stabilnost.

Ključne riječi: biljna ulja, oksidacijska stabilnost, Oven test, Rancimat metoda

Uvod

Jestiva biljna ulja su proizvodi ograničenog vremena trajanja zbog toga što brzo podliježu nepoželjnim promjenama (kemijske reakcije, enzimske i mikrobiološki procesi) što rezultira kvarenjem ulja. Oksidacijsko kvarenje ulja je najčešći tip kvarenja, a predstavlja proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masne kiseline. Autooksidacija ulja može nastupiti brže ili sporije što ovisi od sastava biljnog ulja, uvjeta skladištenja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju (antioksidansi) ovu reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004.). Neprijatan miris oksidiranih ulja pripisuje se primarnim i sekundarnim produktima oksidacije (Gray, 1978; Rovellini, 1997.). Primarni produkti oksidacije lipida su hidroperoksidi koji generalno određuju količinu peroksida. Iako je peroksidni broj zajednička veličina oksidacije lipida njena upotreba je limitirana na inicijalni period oksidacije. Nastali produkti procesa autooksidacije u malim količinama narušavaju senzorska svojstva ulja

(neugodan miris i okus) (Broadbent i Pike, 2003.). Oksidacijska stabilnost ili održivost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Poznavanje održivosti ulja je važno kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije te za određivanje vremenskog roka upotrebe ulja. Rezultati istraživanja oksidacijskog kvarenja naglašavaju da održivost biljnih ulja ovisi, prije svega, od vrste ulja odnosno sastava masnih kiselina kao i od udjela prirodnih antioksidansa u ulju. Frega i sur. (1999.) izvještavaju da slobodne masne kiseline u biljnom ulju djeluju kao prooksidansi, ubrzavaju oksidaciju ulja te kod većeg udjela smanjuju oksidacijsku stabilnost ulja (Rancimat test: 110 °C, 20 L/h). Sastav ulja lješnjaka i orahovog ulja (masne kiseline, tokoferoli, steroli) ispitan kod različitih sorti lješnjaka i oraha utječe na oksidacijsku stabilnost ulja mjerenu Rancimat testom (Savage, 1997.; Savage, 1999.). Matthaus (1996.) ukazuje također da udio pojedinih sastojaka ulja utječe na održivost suncokretovog ulja, repičinog ulja i orahovog ulja.

Danas se u praksi najčešće primjenjuju metode za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja temeljene na ubrzanoj oksidaciji ulja, a to su Schaal ili Oven test, AOM ili Swift test i Rancimat test (Shahidi, 2005.; Przybylski, 1993.; Suja, 2004.; Abramović, 2006.; Farhoosh, 2008; Farhoosh, 2009.). Razni istraživači provode i komparativne studije oksidacijske stabilnosti jestivih ulja primjenom različitih instrumentalnih metoda za određivanje primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja. Tako su Rudnik i sur. (2001.) ukazali na dobru podudarnost rezultata oksidacijske stabilnosti lanenog ulja dobivenih primjenom Rancimat metode i termoanalitičkih metoda (DSC i TG). Arain i sur. (2009.) koristili su diferencijalnu motridbenu kalorimetrijsku metodu (DSC) i Rancimat metodu za procjenjivanje oksidacijske stabilnosti *Bauhinia purpurea* ulja i dva konvencionalna biljna ulja (rižino i pamukovo ulje). Efikasnu komparativnu studiju oksidacijske stabilnosti jestivih biljnih ulja primjenom dvije različite instrumentalne metode (DSC i OSI instrument) proveli su Tan i sur. (2002.). Termičku oksidaciju canola ulja tijekom Oven testa (63 °C) i zagrijavanja mikrovalovima istraživali su Thais i sur. (2001.) te postigli dobru podudarnost rezultata.

Cilj istraživanja ovog rada bio je provesti komparativnu studiju oksidacijske stabilnosti različitih biljnih ulja sa Rancimat metodom (bazirana na konduktometrijskom mjerenju) i Oven testom (metoda bazirana na određivanju peroksidnog broja).

Materijal i metode

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti koristiti će se različite vrste biljnih ulja: suncokretovo ulje, visokooleinsko suncokretovo ulje, bademovo ulje, ulje pšeničnih klica, ulje šafranke i orahovo ulje.

Ispitivanje početnih kemijskih karakteristika (parametara kvalitete) različitih biljnih ulja provedeno je primjenom standardnih metoda.

¹ doc.dr.sc. **Tihomir Moslavac**, e-mail: Tihomir.Moslavac@ptfos.hr, 031/224-356, 091/793-6960; **Katica Volmut**, student; **prof.dr.sc. Antonija Perl Pirički**, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

² **prof.dr.sc. Dani Benčić**, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Određivanje slobodnih masnih kiselina

Kiselost biljnih ulja nastaje kao rezultat hidrolize triacilglicerola u prisustvu vode, a izražena je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina. Nastale slobodne masne kiseline (SMK) u uljima određene su standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida c (NaOH)= 0,1 mol/L. Rezultat se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema jednadžbi:

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

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

c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, c(NaOH) = 0,1 mol/L

M = molekulska masa oleinske kiseline, M = 282 g/mol

m = masa uzorka ulja za ispitivanje (g)

Određivanje peroksidnog broja (PB)

Peroksidni broj (PB) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije biljnih ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ispitivanih biljnih ulja određen je standardnom metodom (ISO 3960:1998). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja (mmol O₂/kg). Vrijednost peroksidnog broja (PB) izračunava se prema jednadžbi:

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

V₁ = volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃) = 0,01 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 (AB)

Anisidinski broj (AB) omogućava direktno određivanje količine ne hlapljivih karbonilnih spojeva, a predstavljaju sekundarne produkte oksidacije ulja (aldehidi) koji su nastali razgradnjom nestabilnih primarnih produkata oksidacije (hidroperoksidi). Nastali ne hlapljivi karbonilni spojevi negativno utječu na senzorska svojstva i oksidacijsku stabilnost ili održivost ulja. Iz vrijednosti AB može se procijeniti održivost jestivog ulja, 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 AB temelji se na reakciji p- anisidina sa višim nezasićenim aldehidima (2,4-dienal i 2-enal) u kiselom mediju (octennoj kiselini), pri čemu nastaju Schiff-ove baze.

Određivanje Totox broja (TB)

Peroksidni broj (PB) u kombinaciji sa anisidinskim brojem (AB) koristi se za određivanje ukupne oksidacijske vrijednosti (OV) biljnih ulja (ili Totox broj). Rezultat Totox broja (TB) izračunava se prema jednadžbi:

$$\text{Totox broj} = 2 \text{ PB} + \text{AB}$$

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

Poznavanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti biljnih ulja važno je kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete.

1. Rancimat metoda

Oksidacijska stabilnost ispitivanih biljnih ulja određena je testom ubrzane oksidacije ulja Rancimat testom (ISO 6886:1996). Ovaj test temelji se na ubrzanom kvarenju biljnih ulja pri povišenim temperaturama uz konstantan dovod zraka određene brzine protoka u uzorak ulja. Indukcijski period (IP) oksidacije ulja određuje se na osnovi količine izdvojenih kratko lančanih hlapljivih organskih kiselina, uvedenih u demineraliziranu vodu te mjerenjem porasta vodljivosti indirektno se prati tijek oksidacijskog kvarenja ulja. Dobivena vrijednost indukcijskog perioda (vrijeme u satima) ukazuje na otpornost ispitivanog ulja prema oksidaciji. Ako je vrijednost indukcijskog perioda veća tada je veća i oksidacijska stabilnost ili održivost ulja. 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 indukcijski period (IP) u satima. Vrijeme indukcije (indukcijski period) predstavlja broj sati potreban da analizirano ulje dostigne vrijednost peroksidnog broja od 5 mmol O₂/kg. Određivanje oksidacijske stabilnosti svih uzoraka ulja provedeno je u duplikatu, a prikazana je srednja vrijednost indukcijskog perioda.

2. Oven test

Oven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti biljnih ulja. Primjenom ove metode uzorci ulja se zagrijavaju u termostatu pri temperaturi 63 °C te se prati porast vrijednosti peroksidnog broja (PB) ili senzorske promjene nastale oksidacijskim kvarenjem ulja u određenim vremenskim razmacima (satima, danima, tjednima). Rezultat za oksidacijsku stabilnost ispitivanih biljnih ulja primjenom ovog testa prikazan je kao vrijednost peroksidnog broja nakon određenog vremena provedbe testa (4 dana). Ovaj način ispitivanja je naročito pogodan ako se provodi međusobno uspoređivanje različitih biljnih ulja po oksidacijskoj stabilnosti ili održivosti. Dobiveni rezultati određivanja održivosti Oven testom pri 63 °C daju nam najpribližnji podatak za procjenu stvarne održivosti biljnih ulja. Ustanovljeno je da vrijednost jednog dana održivosti ulja sa Oven testom odgovara stvarnoj održivosti ulja od 6 do 12 dana pri sobnoj temperaturi (oko 20 °C).

Rezultati i rasprava

Kvaliteta biljnih ulja

U tablici 1 iznesene su početne kemijske karakteristike (slobodne masne kiseline, peroksidni broj, anisidinski broj, Totox broj) različitih vrsta biljnih ulja korištenih za ispitivanje oksidacijske stabilnosti primjenom Rancimat metode i Oven testa.

Tablica 1. Početne kemijske karakteristike ispitivanih biljnih ulja

Table 1 Initial chemical characteristics of vegetable oils

	SMK %	PB (mmol/kg)	AB	TB
1. Suncokretovo ulje	0,07	0,30	7,35	7,95
2. Visokooleinsko suncokretovo ulje	0,06	2,15	1,97	6,27
3. Bademovo ulje	0,26	2,00	6,26	10,26
4. Ulje pšeničnih klica	1,64	1,91	3,23	7,05
5. Ulje šafranike	0,09	1,38	7,09	9,85
6. Orahovo ulje	0,36	1,66	2,48	5,80

SMK - slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)

PB - peroksidni broj (mmol O₂/kg)

AB - anisidinski broj

TB - Totox broj ili oksidacijska vrijednost

Vrijednosti dobivene za slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (PB), anisidinski broj (AB) i Totox broj (TB) 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.)*.

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja Rancimat metoda

Oksidacijska stabilnost ili održivost ispitivanih biljnih ulja određena Rancimat metodom (3,0 g, 120 °C, 9 L/h), a izražena indukcijskim periodom (IP) u satima prikazana je u tablici 2.

Tablica 2. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja određena Rancimat metodom

Table 2 Oxidative stability of vegetable oils determined by the Rancimat method

	IP (h)
1. Suncokretovo ulje	2,76
2. Visokooleinsko suncokretovo ulje	7,53
3. Bademovo ulje	3,19
4. Ulje pšeničnih klica	2,18
5. Ulje šafranike	1,90
6. Orahovo ulje	0,17

IP - indukcijski period u satima (h), Rancimat metoda (3,0 g, 120 °C, 9 L/h)

Vrijednosti prikazane indukcijskim periodom (IP) dobivene Rancimat testom pokazuju da visokooleinsko suncokretovo ulje, bademovo ulje i suncokretovo ulje imaju dobru stabilnost i otpornost prema oksidacijskom kvarenju. Visok udio oleinske kiseline (80-90%) kod visokooleinskog suncokretovog ulja je u direktnoj korelaciji sa održivošću ulja, te osigurava dobru stabilnost ulja na oksidacijsko kvarenje pri čemu je dobiven IP 7,53 h. Smith i sur. (2007.) istraživali su oksidacijsku i termičku stabilnost visokooleinskih suncokretovih ulja u odnosu na suncokretovo ulje (linolni tip), sojino ulje, kukuruzno ulje i ulje kikirikija. Utvrdili su da visokooleinsko suncokretovo ulje (5,5% linolna kiselina) ima bolju oksidacijsku i termičku stabilnost od suncokretovog ulja (71,6% linolna kiselina). Indukcijski period bademovog ulja (3,19 h), kod uvjeta Rancimat testa, ukazuje također na bolju stabilnost u odnosu na suncokretovo ulje. Po svom sastavu masnih kiselina bademovo ulje je bogato oleinskom kiselinom, ali sa manjom količinom ukupnih tokoferola te se postiže veća stabilnost ovog ulja u odnosu na suncokretovo ulje, ali manja u odnosu na visokooleinsko suncokretovo ulje.

Indukcijski period ulja pšeničnih klica, ulja šafranike i orahovog ulja, u uvjetima ovog testa, pokazuje manju vrijednost u odnosu na IP suncokretovog ulja (2,76 h). Manja oksidacijska stabilnost ulja pšeničnih klica može biti uzrokovana zbog visokog udjela ukupnih tokoferola 1900-5000 mg/kg (60% u α-formi) koji mogu djelovati kao prooksidansi. Ako je količina α-tokoferola > 1000 ppm smatra se da djeluje kao prooksidans (Gunstone, 2008.). Slaba oksidacijska stabilnost ulja šafranike (IP je 1,90 h) pripisuje se vrlo visokom udjelu linolne kiseline (do 80%). Istraživanja Sabzaljana i sur. (2008.) su pokazala da ulje šafranike od tri različite vrste sadrži oleinske kiseline od 12,24-15,43; 14,11-19,28 i 16,70-19,77%, dok je udio linolne kiseline značajno veći od 71,05-76,12; 63,90-75,43 i 62,47-71,08 % te je stoga manja stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju. Od svih istraživanih biljnih ulja izuzetak je orahovo ulje koje ima vrlo malu oksidacijsku stabilnost sa dobivenim niskim indukcijskim periodom (IP) 0,17 h. Nestabilnost orahovog ulja pripisuje se visokom udjelu nezasićenih masnih kiselina (90%) sa oko 60% linolne kiseline, a zasićenih oko 10% (Dimić, 2005.).

Oven test

Autooksidacijske promjene ulja izazvane metodom ubranog kvarenja utjecajem topline dovode do formiranja primarnih produkata oksidacije izražene kao peroksidni broj. Oksidacijska stabilnost ispitivanih biljnih ulja određena Oven testom (63 °C) tijekom 4 dana praćena vrijednostima peroksidnog broja svakih 12 sati prikazana je u tablici 3.

Svi uzorci biljnih ulja pokazali su postepeno povećanje peroksidnog broja sa vremenom provedbe testa. Međutim, to povećanje postaje puno veće za ulje pšeničnih klica i orahovo ulje. Prema rezultatima u tablici zapaženo je da ulje pšeničnih klica i orahovo ulje imaju najmanju oksidacijsku stabilnost, dobivene su visoke vrijednosti peroksidnog broja nakon 4 dana testa pri 63 °C. U tablici je vidljivo da visokooleinsko suncokretovo ulje ima najbolju oksidacijsku stabilnost kod ovih uvjeta Oven testa, te je postignuta znatno

niska vrijednost peroksidnog broja PV 4,93 (mmolO₂/kg ulja) nakon 4 dana testa. Ostali uzorci ispitivanih ulja pokazuju vrijednosti peroksidnog broja 9,37 (bademovo ulje); 10,75 (suncokretovo ulje) i 12,03 (mmolO₂/kg ulja) ulje šafranike, poslije 4 dana termostiranja pri 63 °C. Lee i sur. (2004.) ukazuju da kemijski sastav ulja šafranike utječe na oksidacijsku stabilnost određivanu u termostatu pri 60 °C.

Tablica 3. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja određena Oven testom tijekom 4 dana praćena peroksidnim brojem svakih 12 sati

Table 3 Oxidative stability of vegetable oils determined by the Oven test during 4 days follow of peroxide values each 12 hours

	Biljno ulje	PB (mmolO ₂ /kg)								
		početni	12	24	36	48	60	72	84	96 (sati)
1.	SUNCOKRETOVO ULJE	0,30	0,53	1,17	1,80	3,19	5,30	6,57	8,34	10,75
2.	VISOKOOLEINSKO SUNCOKRETOVO ULJE	2,15	2,47	2,70	2,99	3,52	3,60	3,69	4,55	4,93
3.	BADEMOVO ULJE	2,00	2,38	3,42	4,26	4,75	6,36	7,46	8,93	9,37
4.	ULJE PŠENIČNIH KLICA	1,91	2,21	2,63	3,05	5,30	7,93	10,98	14,23	19,21
5.	ULJE ŠAFRANIKE	1,38	1,85	2,24	4,06	4,52	7,13	7,65	10,75	12,03
6.	ORAHOVO ULJE	1,66	3,37	5,38	6,49	10,07	11,22	13,23	16,51	17,55

PB - peroksidni broj, mmol O₂/kg

Usporedbom dobivenih rezultata određivanja oksidacijske stabilnosti ispitivanih biljnih ulja primjenom Rancimat metode i Oven testa može se uočiti da postoji korelacija dobivenih vrijednosti za stabilnost ili održivost ovih ulja. Primjenom ovih metoda za praćenje stabilnosti biljnih ulja vidljivo je da visokooleinsko suncokretovo ulje ima najbolju stabilnost prema oksidaciji upravo zbog visokog udjela oleinske kiseline, a orahovo ulje ostvaruje najmanju stabilnost.

Zaključak

Na osnovi rezultata istraživanja provedbe komparativne studije oksidacijske stabilnosti različitih biljnih ulja sa Rancimat metodom i Oven testom mogu se izvesti sljedeći zaključci:

Usporedbom dobivenih rezultata određivanja oksidacijske stabilnosti ispitivanih biljnih ulja primjenom Rancimat metode i Oven testa može se uočiti da postoji korelacija dobivenih vrijednosti za stabilnost ili održivost ovih ulja. Primjenom ovih metoda za praćenje stabilnosti biljnih ulja vidljivo je da visokooleinsko suncokretovo ulje ima najbolju stabilnost prema oksidaciji upravo zbog visokog udjela oleinske kiseline. Orahovo ulje ostvaruje najmanju stabilnost prema oksidacijskom kvarenju zbog visokog udjela nezasićenih masnih kiselina. Bademovo ulje pokazuje bolju održivost u odnosu na suncokretovo ulje, ulje pšeničnih klica i ulje šafranike zbog većeg udjela oleinske kiseline.

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.
- Arain, S., Sherazi, S.T.H., Bhangar, M.I., Talpur, F.N., Mahesar, S.A. (2009.): Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. *Thermochimica Acta* 484, 1-3.
- 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.
- Dimić, E. (2005.): Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet Novi Sad: 102-105.
- 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.
- Farhoosh, R., Einafshar, S., Sharayei, P. (2009.): The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry* 115: 933-938.
- Frega, N., Mozzon, M., Lercker, G. (1999.): Effect of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 76 (3): 325-329.
- Gray, J.I. (1978.): Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society* 55, 539-546.
- Gunstone, F.D. (2008.): Oils and fats in the Food Industry, Dundee, UK.
- Lee, Y-C., Oh, S-W., Chang, J., Kim, I-H. (2004.): Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chemistry* 84: 1-6.
- 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.
- Matthaus, B.W. (1996.): Determination of the Oxidative Stability of Vegetable Oils by Rancimat and Conductivity and Chemiluminescence Measurements. *Journal of the American Oil Chemists Society* 73 (8): 1039-1043.
- Przybylski, R., Malcolmson, L.J., Eskin, N.A.M., Durance-Tod, S., Mickle, J., Carr, R. (1993): Stability of Low Linolenic Acid Canola Oil to Accelerated Storage at 60 °C. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 26 (3): 205-209.
- Rovellini, P., Cortesi, N., Fedeli, E. (1997.): Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74, 181-189.
- Rudnik, E., Szczucinska, A., Szulc, G.A., Winiarska, A. (2001.): Comparative studies of oxidative stability of lenseed oil. *Thermochimica Acta* 370, 135-140.
- Sabzalian, M.R., Saeidi, G., Mirlohi, A. (2008.): Oil Content and Fatty Acid Composition in Seeds of Three Safflower Species. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85: 717-721.
- Savage, G. P., McNeil, D.L., Dutta, P.C. (1997.): Lipid Composition and Oxidative Stability of Oils in Hazelnuts (*Corylus avellana* L.) Grown in New Zealand. *Journal of the American Oil Chemists Society* 74 (6): 755-759.
- Savage, G. P., Dutta, P.C., McNeil, D.L., (1999.): Fatty Acid and Tocopherol Contents and Oxidative Stability of Walnut Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 76 (9): 1059-1063.
- 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.
- Smith, S.A., King, R.E., Min, D.B. (2007.): Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chemistry* 102: 1208-1213.
- 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.

Tan, C.P., Che Man, Y.B., Selamat, J., Yusoff, M.S.A. (2002.): Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability indeks methods. Food Chemistry 76,385-389.

Thais, M.F.S., Regitano-dArce, V.M. (2001.): Canola Oil Thermal Oxidation During Oven Test and Microwave Heating. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie 34: 215-221.

Scientific paper

Comparative study of oxidatuv stability of different vegetable oils by the rancimat method and oven test

Summary

Lipid oxidation has been recognized as the major problem affecting edible oils, as it is the cause of important deteriorative changes in their chemical, sensory and nutritional properties.

The oxidative stability of different vegetable oils was studied using the Rancimat method based on conductometric measurements and Oven test (63 oC) method based on determination of peroxide value. Different vegetable oil samples were used in this study: sunflower oil, high oleic sunflower oil, almond oil, wheat germ oil, safflower oil and walnut oil. The oxidation was induced and measured using Rancimat equipment (sample 3.0 g, temperature 120 oC, airflow 9 L/h).

The result of oil oxidation was expressed as induction period (IP). Stability is proportional to the induction period. The results obtained by Rancimat method measurements correspond with those based on the classical titration method in Oven test. By using these methods in monitoring stability of vegetable oils, it is visible that high oleic sunflower oil has the best stability toward oxidation exactly because of the high content of oleic acid, whereas walnut oil has the lowest stability.

Key words: vegetable oils, oxidative stability, Oven test, Rancimat method

GNOJIVA ZA FOLIJARNU PRIHRANU

Polyfeed folijar	21-21-21+ME
Polyfeed folijar	16-8-34+ME
Poly-Vineyard	4-15-37+3MgO+ME
Poly-Wheat	23-7-23+ME
Poly-Sugar beet	15-7-30+2MgO+ME

GRANULIRANA GNOJIVA

Multi comp base	14-13-20+2 MgO+ME
Multi K+Mg	12-0-43+2MgO+ME
Kalcij nitrat	15,5-0-0+25,5 CaO

VODOTOPIVA GNOJIVA

Polyfeed	20-20-20+ME
Polyfeed	9-12-36+3MgO+ME
Polyfeed	16-8-32+2 MgO +ME
Polyfeed	11-44-11+1MgO+ME
Multi K	13-0-46
Kalcij nitrat	15,5-0-0+25,5 CaO



UVOZNIK:

ZELENI hit

ZELENI HIT d.o.o.
ČULINEČKA CESTA 148
10040 ZAGREB

Tel./fax 01 2945-830

www.zeleni-hit.hr



HAIFA CHEMICALS GNOJIVA