

Utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja koštica grožđa

Sažetak

Postupkom hladnog prešanja iz koštica grožđa proizvodi se jestivo ulje visoke nutritivne vrijednosti. U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka antioksidanasa (prirodni, sintetski) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja koštica grožđa sorte Cabernet sauvignon crni. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina, ekstrakt nara, ekstrakt maslinovog lista, a od sintetskih BHA, PG i TBHQ. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja te utjecaj dodatka antioksidansa provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom. Rezultat oksidacije ulja izražen je peroksidnim brojem. Primjenom standardnih metoda u ulju su određeni osnovni parametri kvalitete (peroksidni broj, slobodne masne kiseline). Rezultati ispitivanja pokazuju da ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt ružmarina (tip OxyLess CS) efikasnije štite ulje koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja, a od sintetskih antioksidanasa TBHQ.

Ključne riječi: ulje koštica grožđa, oksidacijska stabilnost, Schaal Oven test, antioksidansi

Uvod

Danas u svijetu od ukupno proizvedene količine grožđa, dio se potroši (oko 25%) u svježem stanju, najveći dio grožđa (oko 65%) preradi se u vino, a tek 10% grožđa se upotrijebi za proizvodnju sušenog grožđa, sokova, marmelada, ulja od koštica, etanola, antocijana, aroma (Mirošević i sur., 2008.). U procesu proizvodnje vina kod prerade grožđa zaostaje velika količina komine (nusproizvod) čije nepropisno odlaganje predstavlja rizik za okoliš kao površinska i dubinska zagađenja stoga njihovo zbrinjavanje predstavlja vinarima dodatno ekonomsko opterećenje. Danas se sve više traže rješenja o kvalitetnom korištenju takvog otpada radi dodatnog porasta ekonomičnosti proizvodnje, stvaranja dodatne vrijednosti kroz razvoj novih proizvoda i da bi se smanjila količina otpada ove vrste (Baydar i Akkurt, 2001.). Tako se prerada vinske komine usmjerava u pravcu separacije koštice (20-30%) te dobivanja biološki aktivnih sastojaka iz ljuske i pogače koštice. Izdvojene koštice grožđa mogu se koristiti u ishrani životinja kao proteinski dodatci, u prehrani ljudi, proizvodnji visokovrijednog ulja, dobivanju biognojiva te kao biomasa za dobivanje energije. Za košticu grožđa karakterističan je vrlo visok udio ljuske (75%), a udio jezgre 25% (Dimić, 2005.). Udio ulja u koštici grožđa kao i sastav masnih kiselina varira ovisno od sorte grožđa, stupnja zrelosti, tla, klime i drugih čimbenika (Crews i sur., 2005.). Udio ulja u koštici europskih sorti grožđa iznosi 12-18%, a domaćih oko 13% (Domokos i Kiss, 2002.). U ulju dominira esencijalna linolna masna kiselina (58-78%), oleinska kiselina (3-15%) uz manji udio zasićenih masnih kiselina (oko 10%) te vitamina E čija uporaba pridonosi povećanju kvalitete života potrošačima (Passos, 2008.; Lutterodt i sur., 2011.; Wen i sur., 2016.). Ulje je zelenkaste do zlatno-žute boje, ima prijatna senzorska svojstva, slična maslinovom ulju, ali slabije izražena. Koštice imaju potencijal za proizvodnju visokokvalitetnog jestivog ulja, naročito hladno prešanog ulja koje blagotvorno djeluje na ljudski organizam u kojemu su sačuvane

¹ prof. dr. sc. Tihomir Moslavac, prof. dr. sc. Stela Jokić, prof. dr. sc. Drago Šubarić
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska
² mag. ing. Martina Šaravanja, Poljoprivredna zadruga TRS, Ivana Gundulića 18, 32236 Ilok, Hrvatska
³ dipl. ing. Mario Jakobović, Veleučilište u Požezi, Vukovarska ul. 17, 34000 Požega, Hrvatska
Autor za korespondenciju: tihomir.moslavac@ptfos.hr

biološki aktivne komponente, naročito antioksidansi prisutni u koštici. Nakon prešanja koštica grožđa zaostaje pogača iz koje se izdvajaju biološki aktivni sastojci raznim postupcima ekstrakcije (Gokturk Baydar i sur., 2007.). Mogućnost primjene ovog ulja je u prehrambene, kozmetičke i mehaničke svrhe. Kod dijetetske prehrane uz malo masnoća utjecajem ulja koštice grožđa rizik srčanih bolesti smanjuje se za 41-55%, dovodi do porasta nivoa HDL (dobar kolesterol) uz smanjenje LDL (loš kolesterol) (Dimić, 2005.). Hladno prešana jestiva biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem bez dovođenja topline. Stabilizacija ovog ulja uspješno se postiže dodatkom antioksidanasa koji ga štite od oksidacijskog kvarenja. Jestiva biljna ulja vrlo brzo podliježu nepoželjnim promjenama što rezultira njihovim kvarenjem. Autooksidacija je najčešća vrsta kvarenja ulja, a može nastupiti brže ili sporije ovisno od procesa proizvodnje, sastava ulja, uvjeta skladištenja, prisutnosti sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju ovu reakciju (Martin-Polvillo, 2004.). Tijekom oksidacijskog kvarenja dolazi do stvaranja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja (Gray, 1978.; Rovellini, 1997.). U malim količinama nastali produkti daju neugodan miris čime narušavaju senzorska svojstva ulja (Broadbent i Pike, 2003.). Poznavanje održivosti ili stabilnosti biljnih ulja je važno kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se mogu sačuvati od izraženije oksidacije te za određivanje vremenskog roka njihove upotrebe. Frega i sur. (1999.) u istraživanju utvrđuju da slobodne masne kiseline u biljnom ulju djeluju kao prooksidansi, ubrzavaju oksidacijsko kvarenje te kod većeg udjela smanjuju održivost ulja. Danas se primjenjuju razne metode za određivanje oksidacijske stabilnosti biljnih ulja temeljene na ubrzanoj oksidaciji: Oven test, AOM test i Rancimat test (Shahidi, 2005.; Suja, 2004.; Abramović, 2006.; Farhoosh, 2008.). Stabilnost biljnih ulja može se poboljšati dodatkom antioksidansa koji usporavaju proces autooksidacije. Poznati su sintetski i prirodni antioksidansi koji imaju primjenu za stabilizaciju ulja radi povećanja otpornosti prema oksidaciji (Alavi i Golmakani, 2017.; Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill, 2008.). U zadnje vrijeme sve se više istražuju razni biljni materijali (začinske biljke) koje sadrže bioaktivne sastojke (fenolni spojevi) te pokazuju značajno antioksidacijsko djelovanje kod stabilizacije biljnih ulja (Zunin i sur., 2010.; Berra, 2006.; Velasco i Dobarganes, 2002.; Bandoniene, 2000.). Hladno prešana ulja mogu se stabilizirati primjenom ekstrakta raznih biljaka (ružmarina, zelenog čaja, kadulje, origana i dr.) u svrhu zaštite od oksidacijskog kvarenja (Taghvaei i Jafari, 2013.; Pan, 2007.; Ahn, 2008.). Erkan i sur. (2008.) u svom radu istražuju antioksidacijsku aktivnost ekstrakta ružmarina i drugih spojeva na stabilizaciju jestivih ulja. Gramza i sur. (2006.) izvještavaju da visoku antioksidacijsku aktivnost, mjerenu kao induksijski period, pokazuje etanolni ekstrakt zelenog čaja u odnosu na aktivnost butil hidroksitoluena (BHT) i ekstrakta crnog čaja u suncokretovom ulju. Hraš i sur. (2000.) ispituju i utvrđuju antioksidacijski i sinergistički utjecaj ekstrakta ružmarina i alfa tokoferola kod stabilizacije suncokretovog ulja.

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti (održivosti) hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Cabernet sauvignon crni.

Materijal i metode

Ispitivanje promjene oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštice grožđa sorte Cabernet sauvignon crni provedeno je s dodatkom antioksidansa. Od prirodnih antioksidanasa korišteni su: ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance[®]OSR, Oxy[™]Less Clear, Oxy[™]Less CS), ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt nara, ekstrakt maslinovog lista u udjelima 0,2% i 0,4%, a od sintetskih antioksidanasa: BHA (butilhidroksianisol), TBHQ - terc-butilhidrokinon i PG - propil galat u udjelu 0,01%.

StabilEnhance[®]OSR je ekstrakt ružmarina u formulaciji viskozne tekućine, dobiven od listova ružmarina koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L, topljiv je u vodi i ulju. Specifikacija ovog ekstrakta ružmarina: udjel karnosolne kiseline min. 5%, proizvođač Naturex, Francuska.

Oxy'Less Clear je proizveden u firmi Naturex (Francuska), to je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L. Specifikacija ekstrakta ružmarina Oxy'Less Clear: udio karnosolne kiseline 4-5%, udio vlage < 0,5%, zaštitni faktor > 4,5.

Oxy'Less CS je proizveden u firmi Naturex (Francuska), ekstrakt je dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L. Specifikacija ekstrakta ružmarina Oxy'Less CS: udio karnosolne kiseline 18-22%, zaštitni faktor > 12, suha tvar ekstrakta 92-98%.

Ekstrakt zelenoga čaja proizveden je iz lišća biljke *Camellia sinesis* L. Udjel epigalokatehin galata (EGGG) je veći od 45%, udjel ukupnih polifenola veći je od 98%, udjel kofeina manji je od 0,5%, udjel katehina veći je od 80%.

Ekstrakt nara je ekstrakt dobiven iz voća nara, botaničko ime: *Punica granatum* L. Sastav: prirodni ekstrakt, maltodekstrin. Praškaste je formulacije i topljiv u vodi. Sadrži više od 10% elagične kiseline, a udio suhog ekstrakta je veći od 95%. Proizvođač je Naturex, Francuska.

Ekstrakt maslinovog lista je suhi ekstrakt u praškastoj formulaciji, proizveden iz lista masline (botaničko ime *Olea europaea* L.). U specifikaciji ekstrakta po sastavu sadrži 4,41% DPE, proizvođač je Exentia, Španjolska.

Butilhidroksianisol (BHA) je sintetski antioksidans E320, nalazi se u praškastoj formulaciji.

Terc-butilhidrokinon (TBHQ) je sintetski antioksidans E319, praškaste formulacije i dobre topljivosti.

Propil galat (PG) je sintetski antioksidans E310 u formulaciji praha, sivo-bijele boje, bez mirisa, točka tališta 146°C do 150°C i dopuštena količina doziranja je 20 - 200 ppm.

Određivanje osnovnih parametara kvalitete ulja

Na ispitivanom hladno prešanom ulju koštice grožđa određeni su osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode i udio netopljivih nečistoća primjenom standardnih metoda.

Slobodne masne kiseline

Slobodne masne kiseline (SMK) u ulju određene su standardnom metodom (ISO 660: 1996) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida. Rezultat je prikazan kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina izražen 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).

Peroksidni broj

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja jestivih biljnih ulja. Za njegovo određivanje najviše se koristi metoda ispitivanja primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj ulja određen je standardnom metodom (ISO 3960:2007). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg ulja. Vrijednost se izračunava prema jednadžbi:

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

V₁ = volumen otopine natrij-tiosulfata, c (Na₂S₂O₃) = 0,01 mol/L utrošen za titraciju uzorka ulja (mL);

V_0 = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepa probe (mL);
 m = masa uzorka ulja (g).

Udio vlage

Za određivanje udjela vlage u hladno prešanom ulju koštica grožđa korištena je standardna metoda ISO 662:1992. Udio vlage izračunava se prema izrazu:

$$\text{Udio vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

m_0 – masa staklene posudice (g);

m_1 – masa staklene posudice i uzorka prije sušenja (g) i

m_2 – masa staklene posudice i uzorka nakon sušenja (g).

Udio netopljivih nečistoća

Za određivanje netopljivih nečistoća u ulju korištena je standardna metoda ISO 663:1992.

Udio netopljivih nečistoća izračunava se prema izrazu:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog lijevka;

m_2 – masa lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

Određivanje sastava masnih kiselina u ulju

Metilni esteri masnih kiselina pripremljeni su prema normi HRN EN ISO 12966-2: 2011. Pripremljeni metil esteri masnih kiselina analizirani su plinskom kromatografijom prema HRN EN ISO 12966-4: 2015. Za analize su korišteni plinski kromatograf 7890A (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD) sa kapilarnom kolonom ZB-WAX duljine 25 m, promjerom od 0,25 mm i debljinom stacionarne faze 0,25 mikrona (Phenomenex, USA), injektor split-splitless tehnologijom (temperatura 260 °C) i plameno ionizacijski detektor (temperatura 280 °C). Uzorak (5 uL) je injektiran s omjerom podjele od 1:40. Početna temperatura kolone bila je 60 °C s vremenom zadržavanja 2 min. Temperatura pećnice povećava se brzinom od 13 °C/min do 150 °C, zatim brzinom od 2 °C/min se zagrijava do 240 °C. Plin nosač je bio helij (99,9999%) pri konstantnoj brzini protoka od 3 mL/min. Protok vodika je bio 70 mL/min, protok zraka je 450 mL/min, a protok plina za pripremu (dušik) bio je 15 mL/min. Metilni esteri masnih kiselina su identificirani usporedbom s retencijskim vremenima standarda od 37 metilnih estera masnih kiselina analiziranih u istim uvjetima. S uzorcima i standardima, za svaki set analiza, certificirani referentni materijal (CRM - Supelco® 37 Komponenta FAME Mix, Bellefonte, Pennsylvania, SAD), pripremljen je i analiziran pod istim uvjetima. Rezultat je izražen kao postotak (%) pojedinačnih masnih kiselina u odnosu na ukupne masne kiseline. Limit detekcije metode je 0,1%.

Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Oksidacijsko kvarenje je najčešća vrsta kvarenja jestivih biljnih ulja. Poznavanje oksidacijske stabilnosti (održivosti) biljnih ulja važno je kako bi se unaprijed odredio vremenski period za koji se mogu sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja, bez značajnih promjena kvalitete. Ispitivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog ulja koštice grožđa provedeno je testom ubrzane oksidacije ulja Schaal Oven testom (Oven test) kod konstantne temperature 63 °C tijekom 4 dana (96 sati) praćenjem peroksidnog broja (Pbr) svakih 24 sata.

Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti

U čašice se izvaže određena količina pojedinačnog antioksidansa, prirodnog antioksidansa u udjelima 0,2% i 0,4%, a sintetskog 0,01%, te se izvaže 50 g ulja, promiješa se staklenim štapićem i uz miješenje 10 minuta zagrijava na temperaturi 70 °C. Nakon toga uzorak se hladi na sobnu temperaturu, pokriva satnim stakalcem i stavlja u termostat (Binder) kod konstantne temperature 63 °C čime započinje ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja koštica grožđa sa i bez dodanog antioksidansa.

Rezultati i rasprava

Parametri kvalitete ulja

Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja koštica grožđa: peroksidni broj (Pbr), slobodne masne kiseline (SMK), udio vode i udio netopljivih nečistoća prikazani su u tablici 1. Izračunate vrijednosti ovih parametara ukazuju na to da je ulje dobre kvalitete jer su ispitivani parametri u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 11/2019.).

Tablica 1. Kemijske karakteristike hladno prešanog ulja koštica grožđa**Table 1.** Chemical characteristics of cold-pressed grape seed oil

Parametar kvalitete/ Quality parameter	Ulje koštica grožđa/ Grape seed oil
Peroksidni broj (Pbr)/ Peroxide value (mmol O ₂ /kg)	1,39
Slobodne masne kiseline (SMK)/ Free fatty acids (% oleinske kiseline)	0,14
Voda/Water (%)	0,098
Netopljive nečistoće/ Insoluble impurities (%)	0,095

U tablici 2 vidljiv je sastav masnih kiselina u ulju koštica grožđa sorte Cabernet sauvignon crni. Rezultati pokazuje da dominira polinezasićena linolna kiselina (76,19%) uz mononezasićenu oleinsku kiselinu (12,06%) i zasićenu palmitinsku kiselinu (6,81%).

Tablica 2. Sastav masnih kiselina**Table 2.** Fatty acid composition

Masna kiselina/Fatty acid (%)							
C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3n6	C18:n3
0,05	6,81	0,13	4,30	12,06	76,19	0,07	0,39

Oksidacijska stabilnost

Rezultati ispitivanja utjecaja dodatka sintetskih i prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti (održivosti) hladno prešanog ulja koštica grožđa prikazani su u tablicama 3 i 4 te na slikama 1-3.

U tablici 3 i na slici 1 vidljivi su rezultati oksidacijske stabilnosti ulja koštica grožđa sa i bez dodatka sintetskog antioksidansa (BHA, TBHQ, PG) udjela 0,01%. Rezultati istraživanja pokazuju da je ulje koštica grožđa vrlo nestabilno tj. podložno je oksidacijskom kvarenju pri čemu je nakon 4 dana testa dobivena visoka vrijednost Pbr (28,57 mmol O₂/kg). Dodatkom pojedinog sintetskog antioksidansa došlo je do porasta stabilnosti ovog ulja, nakon 4 dana testa vrijednosti Pbr su niže u odnosu na čisto ulje bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak). Veća efikasnost zaštite ulja koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja ostvarena je dodatkom terc-butilhi-

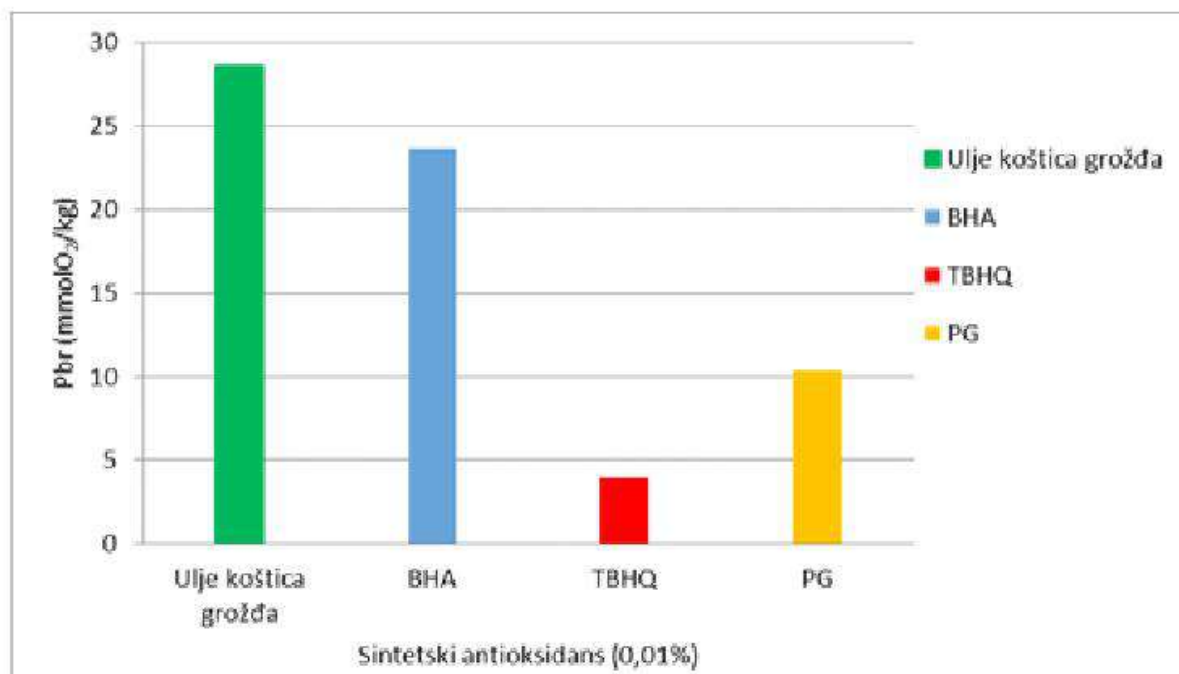
drokinona (TBHQ) pri čemu je Pbr nakon 4 dana testa imao najnižu vrijednost 4,00 (mmol O₂/kg). Također je i propil galat (PG) značajno zaštitio ulje koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja te je dobiven Pbr 10,39 mmol O₂/kg nakon 4 - tog dana testa. Butil hidroksianisol (BHA) nema značajan utjecaj na porast otpornosti ovog ulja prema oksidacijskom kvarenju, nakon 4 dana testa Pbr je iznosio 23,58 mmol O₂/kg. Na slici 1 vidljivo je da antioksidans TBHQ (0,01%) značajno utječe na porast stabilnosti (održivosti) ulja koštica grožđa u odnosu na održivost čistog ulja (bez dodatka antioksidansa) kao i ulja s dodatkom BHA i PG.

Tablica 3. Oksidacijska stabilnost ulja koštica grožđa sa i bez dodatka sintetskog antioksidansa određena Oven testom tijekom 96 sati.

Table 3. Oxidation stability of grape seed oil with and without the addition of synthetic antioxidant determined by the Oven test for 96 hours.

Antioksidans/ Antioxidant	Udio/ Share (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
		0	24	48	72	96 (sati/hours)
Ulje koštica grožđa/ Grape seed oil	-	1,39	5,36	11,14	18,86	28,57
BHA	0,01	1,39	4,63	9,91	15,18	23,58
TBHQ	0,01	1,39	3,20	3,35	3,43	4,00
PG	0,01	1,39	3,25	5,17	8,36	10,39

Pbr- peroksidni broj/peroxide value; BHA – butilhidroksianisol; TBHQ – terc-butilhidrokinon; PG – propil galat



Slika 1. Utjecaj dodatka sintetskog antioksidansa (0,01%) na oksidacijsku stabilnost ulja koštica grožđa nakon 96 sati Oven testa.

Figure 1. Effect of synthetic antioxidant (0.01%) on the oxidation stability of grape seed oil after 96 hours of Oven test.

U tablici 4 prikazani su rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti ulja koštica grožđa sa i bez dodatka prirodnog antioksidansa (0,2% i 0,4%), određena Oven testom (63°C) tijekom 96 sati (4 dana) i praćena vrijednostima peroksidnog broja (Pbr) svakih 24 sata. Rezultati u tablici pokazuju da je tijekom 4 dana testa došlo do postepenog porasta vrijednosti Pbr kod svih ispitivanih uzoraka ulja. Kontrolni uzorak (ulje koštica grožđa bez dodatka antioksidansa) ima početnu vrijednost Pbr 1,39 (mmol O₂/kg), a nakon 4 dana testa dolazi do značajnog porasta (28,57 mmol O₂/kg). Razlog ovakve nestabilnosti ovog ulja treba tražiti u sastavu masnih kiselina te udjelu sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju oksidacijsko kvarenje (antioksidansi, prooksidansi). Kod ulja koštica grožđa dobivenog iz sorte Cabernet sauvignon crni dominira polinezasićena linolna masna kiselina (C18:2) udjela 76,19% što utječe na nestabilnost ulja prema oksidaciji.

Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa (0,2% i 0,4%) u ulje koštica grožđa zapaža se da ekstrakt zelenog čaja postiže najveću efikasnost zaštite ovog ulja od oksidacijskog kvarenja. Nakon 4 dana testa ulje ima nižu vrijednost Pbr 5,34 mmol O₂/kg (dodatak 0,2%) i 4,62 mmol O₂/kg (dodatak 0,4%), u odnosu na druge korištene prirodne antioksidanse (tablica 4, slike 2 i 3).

Od ispitivana 3 tipa ekstrakta ružmarina primjena OxyLess CS (0,2% i 0,4%) pokazuje bolju zaštitu ovog ulja od oksidacije, dobivena je niža vrijednost Pbr 5,71 mmol O₂/kg (0,2%) i 4,71 mmol O₂/kg (0,4%) nakon provedbe testa u odnosu na primjenu StabilEnhance OSR i OxyLess Clear. Veća stabilizacija ulja postiže se tipom OxyLess Clear u odnosu na StabilEnhance OSR kod obje koncentracije.

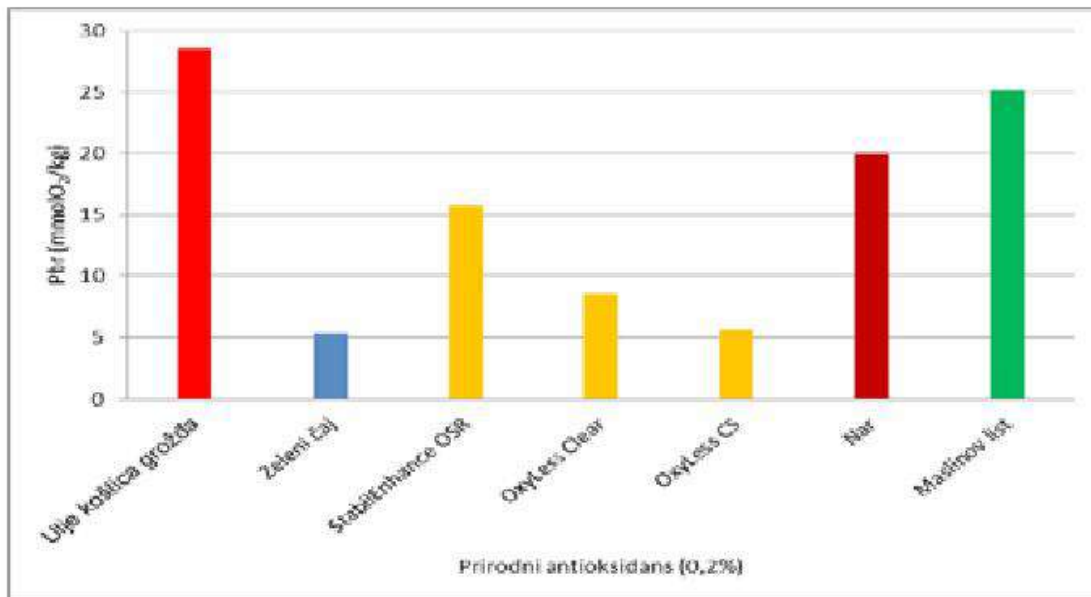
Primjena ekstrakta nara i ekstrakta maslinovog lista (0,2% i 0,4%) za stabilizaciju ulja koštica grožđa nije dala značajne rezultate. Dodatkom ekstrakta nara u ulje koštica grožđa nakon 4 dana testa dobiven je Pbr 19,95 mmol O₂/kg (0,2%) i 19,52 mmol O₂/kg (0,4%).

Dodatak ekstrakta maslinovog lista u ovo ulje rezultira vrlo malom zaštitom od oksidacijskog kvarenja, Pbr je 25,24 mmol O₂/kg (0,2%) i 23,57 mmol O₂/kg (0,4%) u odnosu na čisto ulje bez dodatka antioksidansa (Pbr 28,57 mmol O₂/kg). Dodatak ekstrakta nara pokazuje bolju zaštitu ovog ulja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu ekstrakta maslinovog lista kod obje koncentracije.

Tablica 4. Oksidacijska stabilnost ulja koštica grožđa sa i bez dodatka prirodnog antioksidansa određena Oven testom tijekom 96 sati.

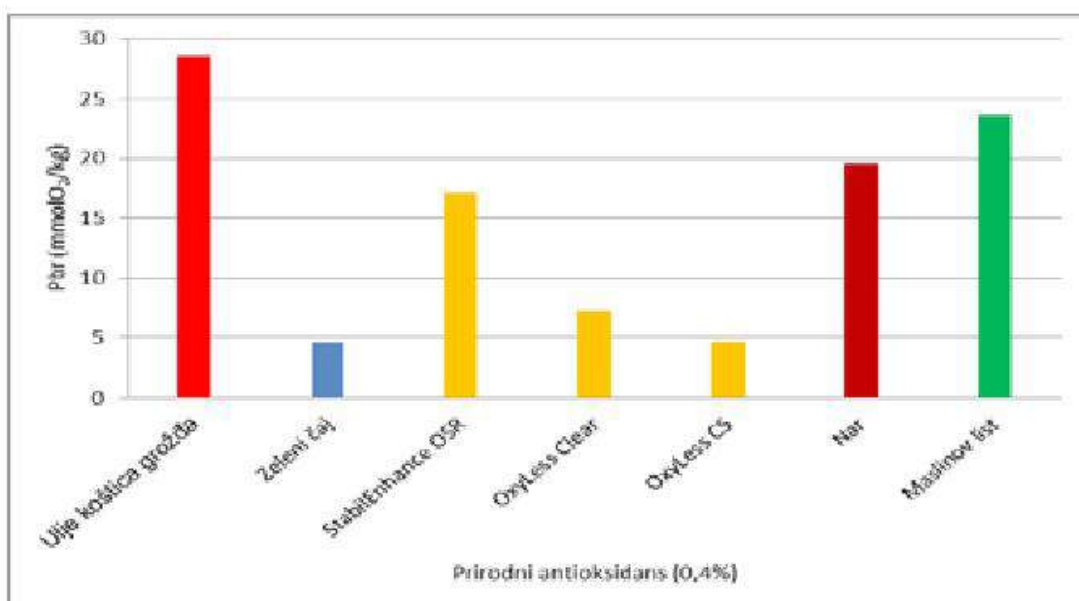
Table 4. Oxidation stability of grape seed oil with and without the addition of natural antioxidant determined by the Oven test for 96 hours.

Antioksidans/ Antioxidant	Udio/ Share (%)	Pbr (mmol O ₂ /kg)				
		0	24	48	72	96 (sati/ hours)
Ulje koštica grožđa/Grape seed oil	-	1,39	5,36	11,14	18,86	28,57
Ekstrakt zelenog čaja/ Green tea extract	0,2	1,39	3,33	3,50	3,94	5,34
	0,4	1,39	3,10	3,35	3,95	4,62
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance OSR)/Rosemary extract	0,2	1,39	4,65	8,22	13,43	15,72
	0,4	1,39	4,83	8,62	13,22	17,17
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less Clear)/ Rosemary extract	0,2	1,39	3,48	4,78	6,99	8,59
	0,4	1,39	3,32	4,54	6,60	7,31
Ekstrakt ružmarina (tip Oxy'Less CS)/ Rosemary extract	0,2	1,39	3,36	3,56	4,51	5,71
	0,4	1,39	3,22	3,39	4,15	4,71
Ekstrakt nara/ Pomegranate extract	0,2	1,39	5,26	9,48	14,88	19,95
	0,4	1,39	5,09	8,78	14,09	19,52
Ekstrakt maslinovog lista/Olive leaf extract	0,2	1,39	5,25	9,86	16,66	25,24
	0,4	1,39	5,24	9,60	16,50	23,57



Slika 2. Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,2%) na oksidacijsku stabilnost ulja koštica grožđa nakon 96 sati Oven testa.

Figure 2. Effect of natural antioxidant (0.2%) on the oxidation stability of grape seed oil after 96 hours of Oven test.



Slika 3. Utjecaj dodatka prirodnog antioksidansa (0,4%) na oksidacijsku stabilnost ulja koštica grožđa nakon 96 sati Oven testa.

Figure 3. Effect of natural antioxidant (0.4%) on the oxidation stability of grape seed oil after 96 hours of Oven test.

Zaključak

Hladno prešano ulje koštica grožđa sorte Cabernet sauvignon crni je dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Dodatkom sintetskog antioksidansa u ulje koštica grožđa postiže se zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja. Veća efikasnost zaštite ulja od oksidacijskog kvarenja ostvarena je dodatkom TBHQ u odnosu na BHA i PG. Dodatkom pojedinog ispitivanog prirodnog antioksidansa u ulje koštica grožđa

postiže se zaštita ulja od oksidacijskog kvarenja. Ekstrakt zelenog čaja postiže veću efikasnost zaštite ulja koštica grožđa od oksidacijskog kvarenja u odnosu na primjenu drugih ispitivanih prirodnih antioksidanasa. Od ispitivana tri tipa ekstrakta ružmarina primjena OxyLess CS pokazuje bolju zaštitu ulja koštica grožđa u odnosu na OxyLess Clear i StabilEnhance OSR. Primjena ekstrakta nara i ekstrakta maslinovog lista za stabilizaciju ulja koštica grožđa nije dala značajne rezultate. Dodatak ekstrakta nara pokazuje bolju antioksidacijsku aktivnost u zaštiti ulja koštica grožđa u odnosu na ekstrakt maslinovog lista.

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 micro-encapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering*, 84, 327-334.
- Alavi, N., Golmakani, M.T. (2017) Improving oxidative stability of olive oil: Incorporation of Spirulina and evaluation of its synergism with citric acid. *Grasas Y Aceites*, 68 (1), 1-11.
- Baydar, N.G., Akkur, M. (2001.) Oil content and oil quality properties of some grape seeds, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 163-168.
- Bandoniene, D., Pukalskas, A., Venskutonis, P.R. and Gruzdiene (2000) Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Res. Int.*, 33, 785-791.
- Berra, D., Lahiri, D., Nag, A. (2006) Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidant. *J. Food Eng.*, 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.
- Crews, D. E. (2005.) Evolutionary perspectives on human longevity and frailty, Springer-Verlag, 57-65.
- Dimić, E. (2005) Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Domokos, J., Kiss, B. (2002.) Néhány szempont a szőlőfeldolgozás melléktermékeinek hasznosításához, *Olaj Szappan Kozmetika*, 51, 113-115.
- 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 Chem.*, 110, 76-82.
- 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.
- 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.
- Gokturk Baydar, N., Ozkan, G., Yasar, S. (2007.) Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts. *Food Control* 18, 1131-1136.
- 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.
- Hraš, A. R., Hadolin, M., Knez, Ž., Bauman, D. (2000) Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.*, 71, 229-233.
- Yanishlieva, Nedyalka V., Marinova, Emma M. (2001) Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 752-767.
- Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., Yu, L. (2011) Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 128, (2), 391-399.
- 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.
- Mirošević, N., Karoglan Kontić, J. (2008) Vinogradarstvo. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
- 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.
- Passos, CP., Silva, RM., Da Silva, FA., Coimbra, MA., Silva, CM. (2008.) Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. *The Journal of Supercritical Fluids*, 160, 634-640.
- Rovellini, P., Cortesi, N., Fedeli, E. (1997) Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74, 181-189.
- 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.
- 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.
- Taghvaei, M., Jafari, S.M. (2013) Application and stability of natural antioxidants i edible oils in order to substitute synthetic additives. *J. Food Sci. Technol.*, 52, 1272-1282.
- Velasco, J., Dobarganes, C. (2002) Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 661-676.
- Wen, X., Zhu, M., Hu, R., Zhao, J., Chen, Z., Li, J., Ni, Y. (2016.) Characterisation of seed oils from different grape cultivars grown in China. *Journal of Food Science and Technology* 53, (7), 3129-3136.
- Zunin, P., Leardi, R., Bisio, A., Boggia, R., Romussi, G. (2010) Oxidative stability of virgin olive oil enriched with carnosic acid. *Food Research International*, 43 (5), 1511-1516

Original scientific paper

Effect of antioxidants on oxidative stability of grape seed oil

Abstract

The process of cold pressing grape seeds produces edible oil of high nutritional value. The paper investigated the effect of antioxidant supplementation (natural, synthetic) on the oxidative stability of cold pressed grape seed oil produced from the red grape variety Cabernet Sauvignon. The testing was carried out using the natural antioxidants green tea extract, rosemary extract, pomegranate extract and olive leaf extract, as well as the synthetic antioxidants BHA, PG and TBHQ. The oxidative stability of the oil and the effect of antioxidant supplementation were determined by the accelerated oil oxidation test, the Schaal Oven test. The result of the oil oxidation was expressed by the peroxide value. The basic quality parameters (peroxide value, free fatty acids) were determined by applying the standard methods to oil. The results of testing indicated that green tea extract and rosemary extract (type OxyLess CS) protect the grape seed oil from oxidative spoilage more effectively than synthetic antioxidants such as TBHQ.

Key words: grape seed oil, oxidative stability, Schaal Oven test, antioxidants



Čestit Božić i
sretna nova 2020. godina!

Zlatan otok d. o. o.

Put Stjepana Radića 3 • Sveta Nedjelja • 21465 Jelsa • Hrvatska

Tel:+385(0)21 745 709 • Fax: +385(0)21 745 709 • zlatanotok@zlatanotok.hr