

OXIDATION STABILITY OF OLIVE OIL WITH THE ADDITION OF GRAPE SEED OIL

OKSIDACIJSKA STABILNOST MASLINOVOG ULJA S DODATKOM ULJA SJEMENKI GROŽĐA

ERGOVIC RAVANCIC, Maja; OBRADOVIC, Valentina; SKRABAL, Svjetlana; MARCETIC, Helena & DROZDEK, Melanija

Abstract: *The oxidation stability of extra virgin and refined olive oils with and without adding of grape seed oil were studied under different conditions of conventional heating. The evaluated parameters were peroxide value, acid number, acid degree and free fatty acids content.*

Key words: *olive oil, grape seed oil, oxidation, peroxide number*

Sažetak: *Cilj ovoga rada bio je ispitati utjecaj dodavanja ulja sjemenki grožđa na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja tijekom konvencionalnog zagrijavanja. Promjene u uljima su praćene određivanjem peroksidnog broja, kiselinskog broja, kiselinskog stupnja te udjela slobodnih masnih kiselina.*

Ključne riječi: *maslinovo ulje, ulje sjemenki grožđa, oksidacija, peroksidni broj*



Authors' data: Maja, **Ergović Ravančić**, doc. dr. sc., v. pred, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, mergovic@vup.hr; Valentina, **Obradović**, doc. dr. sc., prof. v. š., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, vobradovic@vup.hr; Svjetlana, **Škrabal**, doc. dr. sc., prof. v. š., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, sskrabal@vup.hr; Helena, **Marčetić**, dipl. ing., pred., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, hmarcetic@vup.hr; Melanija, **Drozdek**, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, mdrozdek@vup.hr

1. Uvod

Jestivim uljima tijekom vremena skladištenja, kao i djelovanjem mnogobrojnih vanjskih čimbenika poput svjetlosti, povišene temperature ili tragova metala, dolazi do narušavanja prehrambene vrijednosti te organoleptičkih svojstava. Jestivo biljno ulje nalazi veliku primjenu u procesima prženja tijekom pripreme hrane s obzirom da je to proces koji u odnosu na druge daje karakterističan okus hrani. Zagrijavanjem biljnog ulje dolazi do različitih fizikalnih promjena poput tamnjenja boje i povećanja viskoznosti uslijed izmjene sastava masnih kiselina. Zagrijavanje također uzrokuje i kemijske neželjene promjene poput oksidacije, hidrolize i polimerizacije kada nastaju brojni produkti kao što su hidroperoksidi i aldehidi, a koji se mogu apsorbirati u hranu koja se prži.[1]

Stabilnost ili održivost biljnih ulja je važno poznavati zbog određivanja vremena čuvanja bez promjene u kvaliteti koju mogu narušiti brojni ranije spomenuti čimbenici koji ubrzavaju oksidacijske procese. Prema tome, oksidativna stabilnost ulja predstavlja vrijeme za koje se ona mogu sačuvati od intenzivnog procesa autooksidacije. [2]

Prema Pravilniku o uljima od ploda i komine maslina [3], ekstra djevičansko maslinovo ulje je dobiveno izravno iz ploda masline mehaničkim postupcima, a dopušteno je da sadrži najviše 0,8 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja, dok je rafinirano dobiveno rafinacijom djevičanskog maslinovog ulja, koje ne sadrži više od 0,3 grama slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja.

Maslinovo ulje ima izuzetnu nutritivnu vrijednost i predstavlja dobar odabir za upotrebu u kulinarstvu čak i pri izrazito visokim temperaturama kao što je temperatura prženja. [4] Općenito, ekstra djevičansko maslinovo ulje pokazuje veću otpornost prema oksidaciji tijekom skladištenja i izlaganja visokim temperaturama u odnosu na rafiniranih ulja. Povećana otpornost oksidaciji ekstra djevičanskog maslinovog ulja rezultat je njegova sastava masnih kiselina i značajnih koncentracija fenolnih spojeva koji osim zaštitne uloge utječu i na nutritivna te organoleptička svojstva [5,6,7].

Chiouand & Kalogeropoulos [8] navode kako dosadašnja istraživanja potvrđuju višu termičku otpornost ekstra djevičanskog maslinovog ulja u uvjetima prženja (temperature od 180 – 190°C) u odnosu na ostala biljna ulja zahvaljujući visokom sadržaju mononezasićene oleinske kiseline (55 – 83 %) koja je 50 puta manje sklona oksidaciji od polinezasićene linolne masne kiseline koja većinom prevladava kod biljnih ulja.

Ulje sjemenki grožđa sve više nalazi primjenu u prehrambenoj industriji zbog svog sastava i mogućnosti da se koristi kao nutritivno vrijedno jestivo ulje.[9] Linolna kiselina s udjelom 60 – 78 % je najzastupljenija u ulju sjemenki grožđa, a slijedi ju

oleinska s udjelom 10 – 24 %. Pored sastava masnih kiselina, nutritivnu vrijednost ulja sjemenki grožđa određuje i prisutnost prirodnih antioksidansa kao što su vitamin E, polifenolni i flavonoidni spojevi.[10]

Cilj ovoga istraživanja bio je utvrditi kako dodatak ulja sjemenki grožđa utječe na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja tijekom zagrijavanja.

2. Eksperimentalni dio

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti korišteno je ekstra djevičansko maslinovo ulje, ulje sjemenki grožđa te ulje komercijalnog naziva maslinovo ulje za kuhanje i pečenje koje se prema deklaraciji proizvođača dobiva miješanjem rafiniranog ulja i ekstra djevičanskog maslinovog ulja u omjeru poznatom proizvođaču kako bi se postigao dobar i prepoznatljiv okus.

Provedba ispitivanja oksidacijske stabilnosti maslinovih ulja ispitana na 180°C u konvekcijskoj pećnici tijekom 120 minuta, kao i njihove mješavine s uljem sjemenki grožđa u udjelu 20 %. Prije i tijekom provedbe testa oksidacijske stabilnosti uzeti su uzorci nakon 5, 10, 20, 30, 60 i 120 min kako bi se odredili kemijski parametri kiselinski broj, kiselinski stupanj, udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska te peroksidni broj.

Kiselinski broj (K_b) se izražava kao broj miligrama kalijevog hidroksida (KOH) potrebnog za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu ulja. Kiselinski broj, kiselinski stupanj kao i udio slobodnih masnih kiselina određen je titracijom s 0,1 M otopinom natrijevog hidroksida uz dodatak indikatora fenolftaleina do pojave ružičaste boje koja se mora zadržati najmanje 10 sekundi. Prema utrošku otopine natrijevog hidroksida izračuna se kiselinski broj (1), kiselinski stupanj (2) odnosno udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina (3). [11]

$$K_{br} = \frac{A \cdot 5.61}{O_u} \quad (1)$$

$$K_{st} = \frac{A \cdot 100}{O_u \cdot 10} \quad (2)$$

$$SMK (\%) = K_{br} \cdot 0,5027 \quad (3)$$

K_{br} – kiselinski broj

K_{st} – kiselinski stupanj

SMK – udio slobodnih masnih kiselina, %

A – volumen 0,1 M NaOH, cm³

O_u – odmjerena količina uzorka, g

1 cm³ 0,1 M NaOH ekvivalentan je 5,61 mg KOH

Peroksidi su glavni i početni produkti autooksidacije. Mogu se kvantitativno odrediti prema svojoj sposobnosti da iz kalij jodida u octenoj kiselini oslobađaju jod. Peroksidni broj ulja i masti zapravo je mjerilo sadržaja reaktivnog kisika, a izražava se u milimolima kisika na 1000 grama ulja ili masti. Određivanje peroksidnog broja vrši se tako da se uzorak otopi u kloroformu i octenoj kiselini, a potom se tretira otopinom kalij jodida (KI). Nakon toga se vrši titracija oslobođenog joda standardnom otopinom 0,01 M natrij tiosulfata prema čijem se utrošku izračuna peroksidni broj (4). [11]

$$P_{br} = \frac{(a-b) \cdot f}{O_u} \quad (\text{mmol O}_2/\text{kg}) \quad (4)$$

P_{br} – peroksidni broj, mmol O_2/kg

a – utrošak 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za uzorak, ml

b – utrošak 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu, ml

f – faktor 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

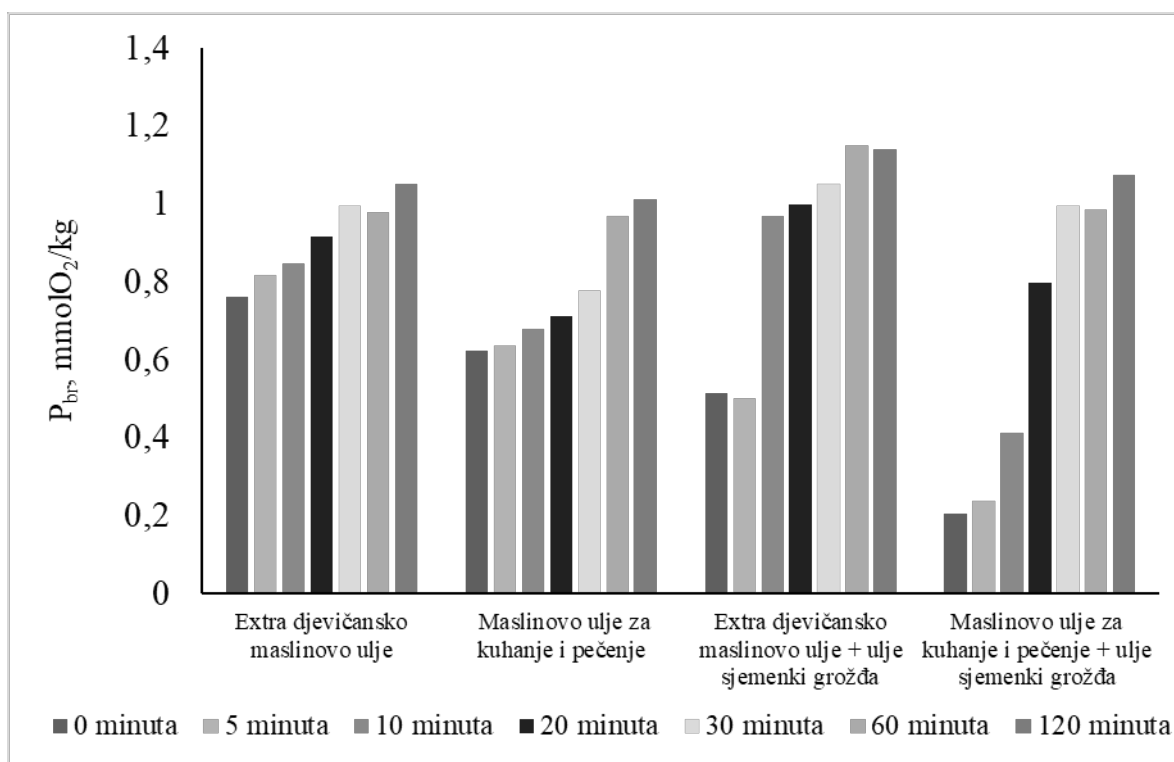
O_u – odmjerena masa uzorka, g

3. Rezultati i rasprava

Rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti ekstra djevičanskog maslinovog ulja, maslinovog ulja za kuhanje i pečenje te smjese navedenih ulja s dodatkom 20 % ulja sjemenki grožđa prikazani su na slikama 1- 4.

Na Slici 1 prikazane su vrijednosti peroksidnog broja uzoraka maslinovog ulja s i bez dodataka ulja sjemenki grožđa nakon svakih 0, 5, 10, 20, 30, 60 i 120 minuta konvencionalnog zagrijavanja. Ekstra djevičansko maslinovo ulje, kao i maslinovo ulje za kuhanje i pečenje se pokazalo stabilnije od smjese navedenih ulja s uljem sjemenki grožđa. Navedena pojava razlog je karakterističnog sastava pojedinih ulja pri čemu ekstra djevičansko maslinovo ulje kojega karakterizira najviši udio oleinske kiseline pokazuje najveću oksidacijsku stabilnost, odnosno ne dolazi do velike promjene vrijednosti peroksidnog broja tijekom vremena zagrijavanja (0,76-1,05 mmol O_2/kg). Velasco & Dobarganes [12] u svojem istraživanju o oksidacijskoj stabilnosti maslinovog ulja navode upravo povoljna svojstva maslinovog ulja tijekom prženja i pečenja zahvaljujući visokom udjelu mononezasićenih masnih kiselina te niskom udjelu zasićenih i polinezasićenih masnih kiselina. Štoviše, maslinovo ulje se može smatrati najboljim izborom za prženje i zbog niske točke topljenja pri čemu se ne apsorbira u hrani koja se prži kao druga ulja.

Dodatkom ulja sjemenki grožđa u koncentraciji 20 % ekstra djevičanskom maslinovom ulju, povećava se ukupni udio linolne kiseline što rezultira manjom oksidacijskom stabilnošću. To je vidljivo i u dobivenim rezultatima mjerenja gdje je vidljiva promjena peroksidnog broja u vrijednostima od 0,51 do 1,14 mmol O_2/kg .



Slika 1. Vrijednost peroksidnog broja u uzorcima ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa

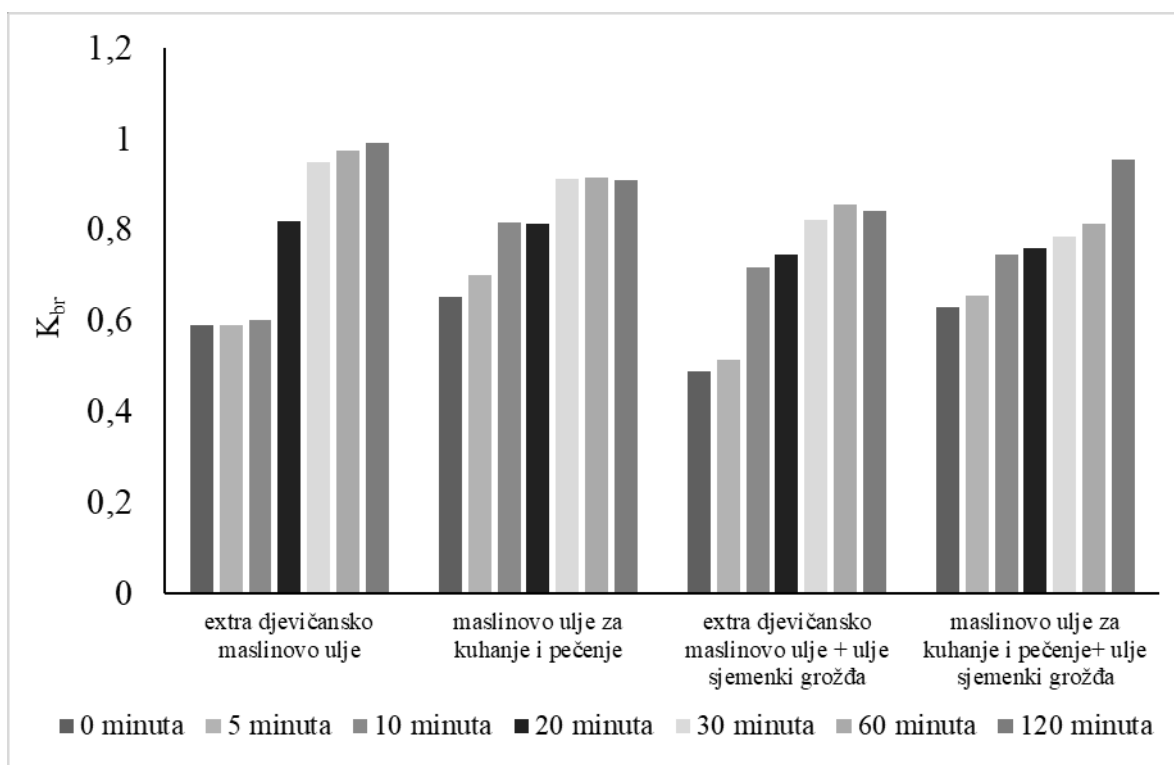
Maslinovo ulje za kuhanje i pečenje ima izmijenjeni sastav u odnosu na ekstra djevičansko maslinovo ulje s obzirom da je ono mješavina rafiniranog maslinovog ulja i djevičanskog maslinovog ulja u udjelima poznatim proizvođaču. Vrijednosti peroksidnog broja početno su niže, ali dolazi do ukupnog većeg porasta (0,62-1,1 mmol O₂/kg) u odnosu na vrijednosti peroksidnog broja ekstra djevičanskog maslinovog ulja.

Dodatkom ulja sjemenki grožđa maslinovom ulju za kuhanje i pečenje, vrijednosti početnog peroksidnog broja su niže u odnosu na ulje bez dodatka. Navedena mješavina pokazuje manju oksidacijsku stabilnost u odnosu na čisto ulje (bez dodatka ulja sjemenki grožđa) s obzirom da je raspon porasta peroksidnog broja od početnih 0,21 mmol O₂/kg do 1,08 mmol O₂/kg nakon 120 minuta zagrijavanja na 180°C.

Dobiveni rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti maslinovih ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima [13] koji propisuje maksimalne vrijednosti peroksidnog broja 5 mmola O₂/kg za rafinirana te 7 mmol O₂/L za djevičanska ulja.

Vrijednosti kiselinskog broja uzoraka maslinovog ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa prikazane su na Slici 2 nakon 0, 5, 10, 20, 30, 60 i 120 minuta provedbe konvencionalnog zagrijavanja na 180°C. Vrijednosti kiselinskog broja najniže su prije početka zagrijavanja pri čemu ekstra djevičansko maslinovo ulje s dodatkom ulja sjemenki grožđa ima najmanju vrijednost 0,49 te zadržava najmanje vrijednosti

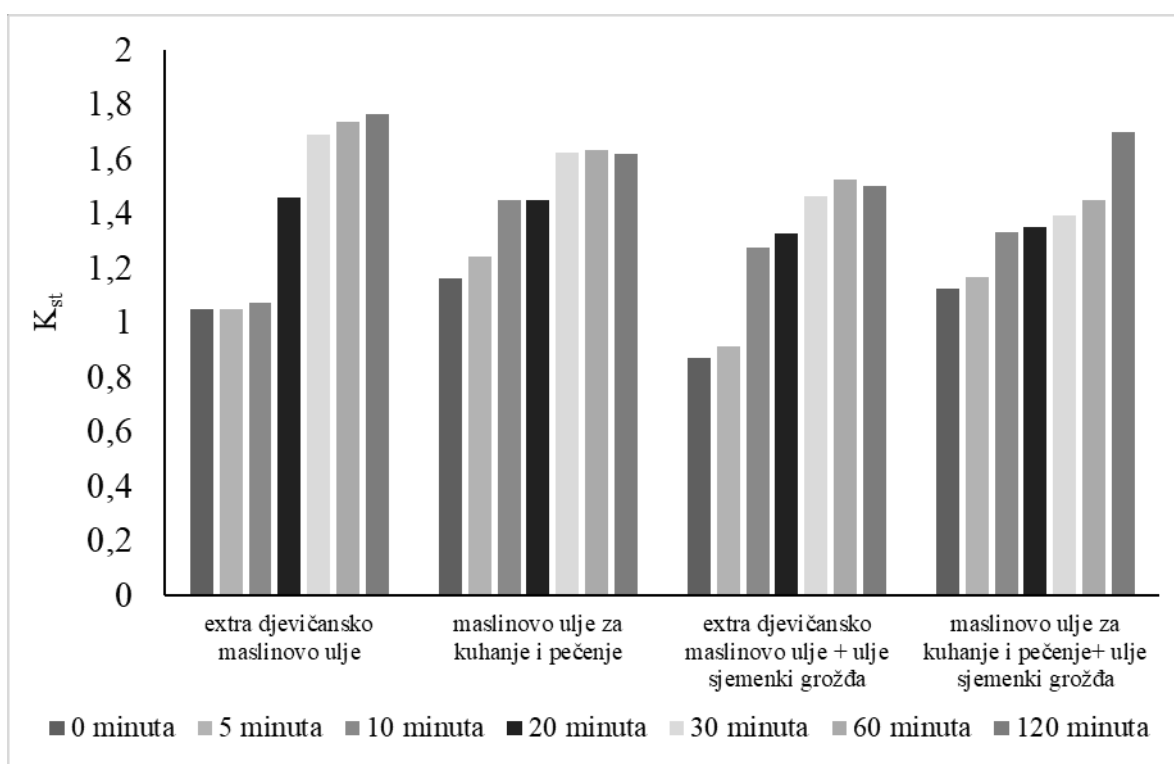
tijekom cijelog vremena zagrijavanja prilikom kojega doseže maksimalnu vrijednost 0,85.



Slika 2. Vrijednost kiselinskog broja u uzorcima ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa

Ekstra djevičansko maslinovo ulje prvih 10 min zagrijavanja ima gotovo nepromijenjene vrijednosti kiselinskog broja (0,59-0,60) nakon čega je porast vrijednosti kiselinskog broja izraženiji (0,82-0,99). Maslinovo ulje za kuhanje i pečenje bez obzira da li je s ili bez dodatka ulja sjemenki grožđa ima najmanju razliku između najnižih i najviših vrijednosti kiselinskog broja, s tendencijom rasta vrijednosti kiselinskog broja tijekom vremena.

Sukladno promjeni kiselinskog broja mijenjaju se i vrijednosti kiselinskog stupnja (Slika 3). Najveću promjenu i najmanje vrijednosti kiselinskog stupnja pokazuju uzorci ekstra djevičanskog maslinovog ulja za kuhanje i pečenje s dodatkom ulja sjemenki grožđa. Vrijednosti kiselinskog broja za navedene uzorke kreću se od 0,87 do 1,50. Nasuprot tome, ekstra djevičansko maslinovo ulje ima najviše vrijednosti kiselinskog stupnja od dvadesete minute zagrijavanja pa sve do kraja provedbe. Od početne vrijednosti kiselinskog stupnja 1,05 dolazi do porasta na 1,76 po završetku provedbe testa oksidacijske stabilnosti.

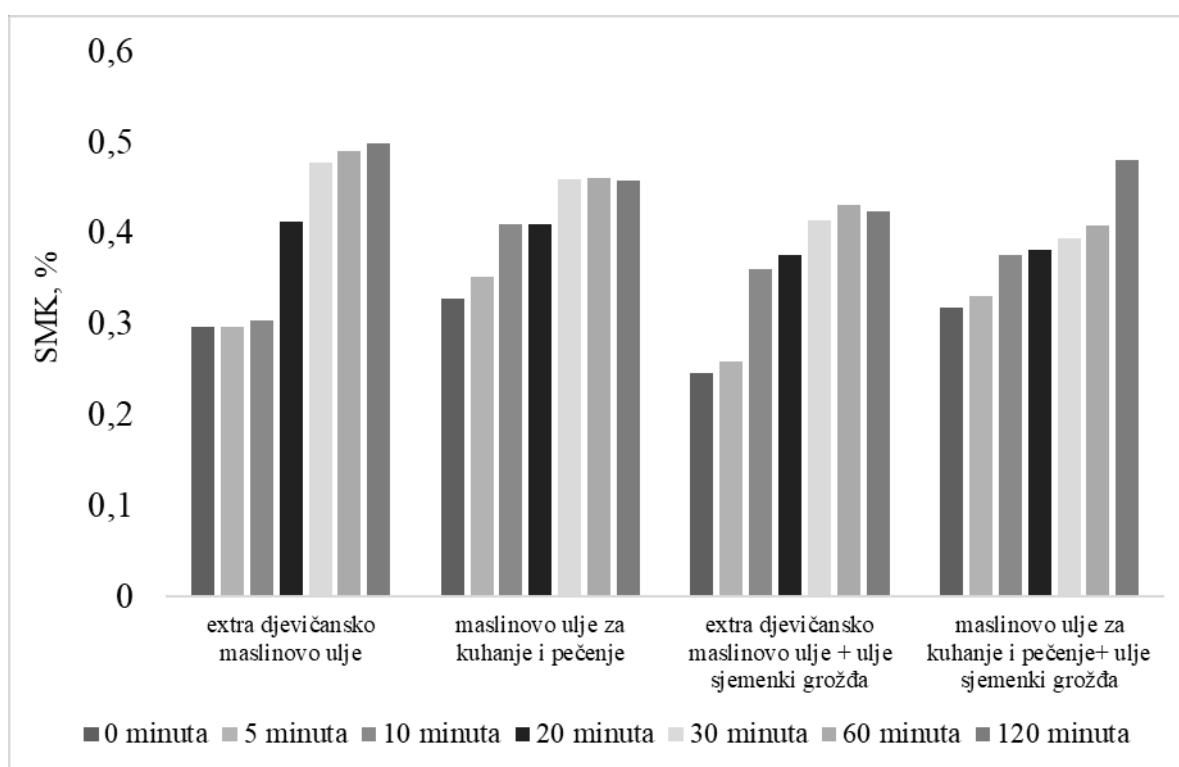


Slika 3. Vrijednost kiselinskog stupnja uzoraka ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa

Na Slici 4 vidljivi su udjeli slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina tijekom konvencionalnog zagrijavanja na 180°C. Do najvećeg udjela slobodnih masnih kiselina dolazi kod ekstra djevičanskog maslinovog ulja kada s početnih 0,29 % njihova vrijednost poraste na 0,49 %. Najveći početni udio slobodnih masnih kiselina ima maslinovo ulje za kuhanje i pečenje (0,33 %), a najmanji ekstra djevičansko maslinovo ulje s dodatkom ulja sjemenki grožđa (0,25 %).

Pravilnikom o jestivim uljima i mastima [13] propisano je kako rafinirana ulja ne smiju imati udio slobodnih masnih kiselina veći od 0,3 %, a provedbom konvencionalnog zagrijavanja tijekom 120 minuta vidljivo je kako se u navedeni uzorci imaju veće vrijednosti, te nisu u skladu za navedenim Pravilnikom.

Analizirano ekstra djevičansko maslinovo ulje s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa u skladu je s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima [13] koji propisuje maksimalne vrijednosti slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska 2 %. S obzirom da je maslinovo ulje za kuhanje i pečenje većinskim dijelom rafinirano maslinovo ulje, zagrijavanjem dolazi do povećanja slobodnih masnih kiselina koje premašuju maksimalnu dopuštenu koncentraciju od 0,3 % za rafinirana ulja, neovisno o dodatku ulja sjemenki grožđa.



Slika 4. Udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina u uzorcima ulja s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa

4. Zaključak

Na osnovu dobivenih rezultata ispitivanja utjecaja dodatka ulja sjemenki grožđa na oksidacijsku stabilnost maslinovog ulja tijekom zagrijavanja može se zaključiti kako ekstra djevičansko maslinovo ulje s dodatkom ulja sjemenki grožđa ima manje početne vrijednosti peroksidnog broja koje zadržava do 10. minute zagrijavanja kada dođe do naglog porasta peroksidnog broja u odnosu na ekstra djevičansko maslinovo ulje. Ekstra djevičansko maslinovo ulje pokazuje najveću oksidacijsku stabilnost u odnosu na ostale ispitane uzorke budući da je intenzitet porasta peroksidnog broja najmanje izražen.

Promjena kiselinskog broja, kiselinskog stupnja i udjela slobodnih masnih kiselina tijekom zagrijavanja je veća za ekstra djevičansko maslinovo ulje s i bez dodatka ulja sjemenki grožđa, s tendencijom blagog porasta kod uzorka bez dodatka ulja sjemenki grožđa. Najniže vrijednosti kiselinskog broja, kiselinskog stupnja kao i udjela slobodnih masnih kiselina zabilježene su kod maslinovog ulja za kuhanje i pečenje.

5. Literatura

- [1] Giuffrè, A.M.; Capocasale, M.; Macrì, R.; Caracciolo, M.; Zappia, C. & Poiana, M. (2020). Volatile profiles of extra virgin olive oil, olive pomace oil, soybean oil and palm oil in different heating conditions. *LWT*, 117, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108631>.

- [2] Ergović Ravančić, M.; Obradović, V.; Škrabal, S.; Marčetić, H.; Kolarić, M.; Stokić, D. (2018). Praćenje održivosti biljnog ulja s dodatkom prirodnih i sintetskih antioksidanasa. *6th International conference "Vallis Aurea" focus on: research & innovation*, Katalinić, Branko (ur.). Požega, Hrvatska: Polytechnic in Pozega, Croatia; DAAAM Inretnational Vienna, Austria, 0093-0101.
- [3] Narodne novine (2012; 2013). *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede, NN 41/12, NN 70/13, NN 141/13.
- [4] Abril, D.; Mirabal-Gallardo, Y.; González, A.; Marican, A.; Durán-Lara, E. F.; Silva Santos, L. & Valdés, O. (2019). Comparison of the oxidative stability and antioxidant activity of extra-virgin olive oil and oils extracted from seeds of *Colliguaya integerrima* and *Cynara cardunculus* under normal conditions and after thermal treatment. *Antioxidants*, 8, 10,1-16.
- [5] Sanaeifar, A. & Jafari, A. (2019). Determination of the oxidative stability of olive oil using an integrated based on dielectric spectroscopy and computer vision. *Information processing in agriculture*, 6, 1, 20-25.
- [6] Mihoa, H.; Morala, J.; López-González, M. A.; Díeza, C. M. & Priego-Capoteb, F. (2020). The phenolic profile of virgin olive oil is influenced by malaxation conditions 2 and determines the oxidative stability, *Food Chemistry*, 314, 126-183.
- [7] Moulodi, F.; Qajarbeigi, P.; Rahmani, K.; Haj Hosseini Babaei, A. & Mohammadpoorasl, A. (2015). Effect of fatty acid composition on thermal stability of extra virgin olive oil. *Journal of food quality and hazards control*, 2, 56-60.
- [8] Chiou, A. & Kalogeropoulos, N. (2017). Virgin olive oil as frying oil. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 16, 4, 632-646.
- [9] Jakobović, M.; Kiš, D.; Aladić, K.; Jakobović, S.; Lončarić, M. & Jokić S. (2019). Effect of drying method on supercritical CO₂ extraction of grape seed oil, *Poljoprivreda*, 25, 1, 81-88.
- [10] Maszewska, M.; Florowska, A.; Dłużewska, E.; Wroniak, M.; Marciniak-Lukasiak, K. & Żbikowska, A. (2018). Oxidative stability of selected edible oils. *Molecules*, 23, 7, 1746-1758.
- [11] Trajković, J.; Baras, J.; Mirić, M. & Šiler, S. (1983). Analize životnih namirnica. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [12] Velasco, J. & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European journal of lipid science and technology*, 104, 661-676.
- [13] Narodne novine (2019). *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede, NN 11/19.



Photo 025. Fra Luka II / Monh Luka II