

MONITORING OF SUSTAINABILITY OF VEGETABLE OILS WITH NATURAL AND SYNTHETIC ANTIOXIDANTS

PRAĆENJE ODRŽIVOSTI BILJNOG ULJA S DODATKOM PRIRODNIH I SINTETSKIH ANTIOKSIDANSA

ERGOVIC RAVANCIC, Maja; OBRADOVIC, Valentina; SKRABAL, Svjetlana; MARCETIC, Helena; KOLARIC, Martina & STOKIC, Dajana

Abstract: *Considering that many researches pointed out better stability of vegetable oils with supplement of natural and synthetic antioxidants. Objective of this paper is mainly to determine vegetable oils oxidation stability which are on the market without supplement of natural and synthetic antioxidants. Results of the analysis have shown change of value of chemical parameters.*

Key words: *vegetable oil, oil oxidation, antioxidants*

Sažetak: *S obzirom da su brojna istraživanja pokazala povećanje stabilnosti biljnih ulja s dodatkom prirodnih i sintetskih antioksidansa, cilj ovoga rada je prvenstveno odrediti kakva je oksidacijska stabilnost biljnog ulja koje se nalazi na tržištu, s i bez dodatka prirodnih i sintetskih antioksidansa primjenom Schaal-Oven testa. Rezultati analize stabilnosti pokazali su promjenu analiziranih kemijskih parametara.*

Ključne riječi: *biljno ulje, oksidacija ulja, antioksidansi*



Authors' data: dr. sc. Maja **Ergović Ravančić**, v. pred, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, mergovic@vup.hr; dr. sc. Valentina **Obradović**, prof. v. š., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, vobradovic@vup.hr; dr. sc. Svjetlana **Škrabal**, prof. v. š., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, sskrabal@vup.hr; Helena **Marčetić**, dipl. ing., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, hmarcetic@vup.hr; Martina **Kolarić**, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, mkolarić@vup.hr; Dajana **Stokić**, Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, Požega, dstokic@vup.hr.

1. Uvod

Ulja tijekom vremena podliježu nepoželjnim promjenama pri čemu dolazi do narušavanja njihove prehrambene vrijednosti kao i organoleptičkih svojstava. Najčešće je kvarenje posljedica autooksidacijskih procesa pospješanih brojnim čimbenicima kao što su svjetlost, povišena temperatura i tragovi metala. [1] Oksidativna stabilnost ulja predstavlja vrijeme za koje se ona mogu sačuvati od intenzivnog procesa autooksidacije. Poznavanje stabilnosti ili održivosti biljnih ulja važno je zbog određivanja vremena čuvanja bez promjene u kvaliteti koju mogu narušiti brojni čimbenici poput neadekvatnog skladištenja te čimbenika koji ubrzavaju oksidacijske procese. [2, 3] Za stabilizaciju ulja i masti koriste se antioksidansi koji dodani u malim koncentracijama u manjoj ili većoj mjeri usporavaju proces autooksidacije. U tu svrhu primjenjuju se brojni sintetski i prirodni antioksidansi čija je koncentracija propisana važećom zakonskom regulativom. Sintetski antioksidansi su uglavnom jeftiniji od prirodnih i lakše dostupniji, ali zbog povećane svijesti o zdravlju više je prihvatljivija primjena prirodnih antioksidansa. [4, 5, 6] Al-Dalain i sur. [7] ispitali su učinak eteričnih ulja komorača, ružmarina i đumbira na stabilnost suncokretovog ulja tijekom skladištenja i termičke obrade. Uspoređujući učinak navedenih prirodnih antioksidansa sa sintetičkim autori su ih okarakterizirali kao učinkovite. Najčešće korišteni sintetski antioksidansi u svrhu zaštite jestivih ulja od oksidacijskog kvarenja su butilirani hidroksianisol (BHA), 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), tokoferoli, propil galat (PG) te tert-butilhidrokinon (TBHQ) koji dodani u malim koncentracijama imaju sposobnost spriječiti ili usporiti oksidacijske procese donirajući vodik slobodnim radikalima i na taj način stabilizirajući proces. [8] Schaal-Oven test je jedna od najjednostavnijih metoda ispitivanja oksidacijskih promjena ulja, a čiji su uvjeti najbliži skladištenju ulja u realnim uvjetima. [2] Ovim testom prati se čitav niz čimbenika pomoću kojih se može vidjeti da li je došlo do oksidacijskog kvarenja ulja i u kojoj mjeri, tako što se određuju vrijednosti peroksidnog broja nakon što je uzorak određeno vrijeme bio u termostatu pri temperaturi od 63 ± 2 °C ili vrijeme u danima koje je potrebno da dođe do užeglosti ulja ili broj dana za koji se postiže određena, unaprijed utvrđena vrijednost peroksidnog broja. [9]

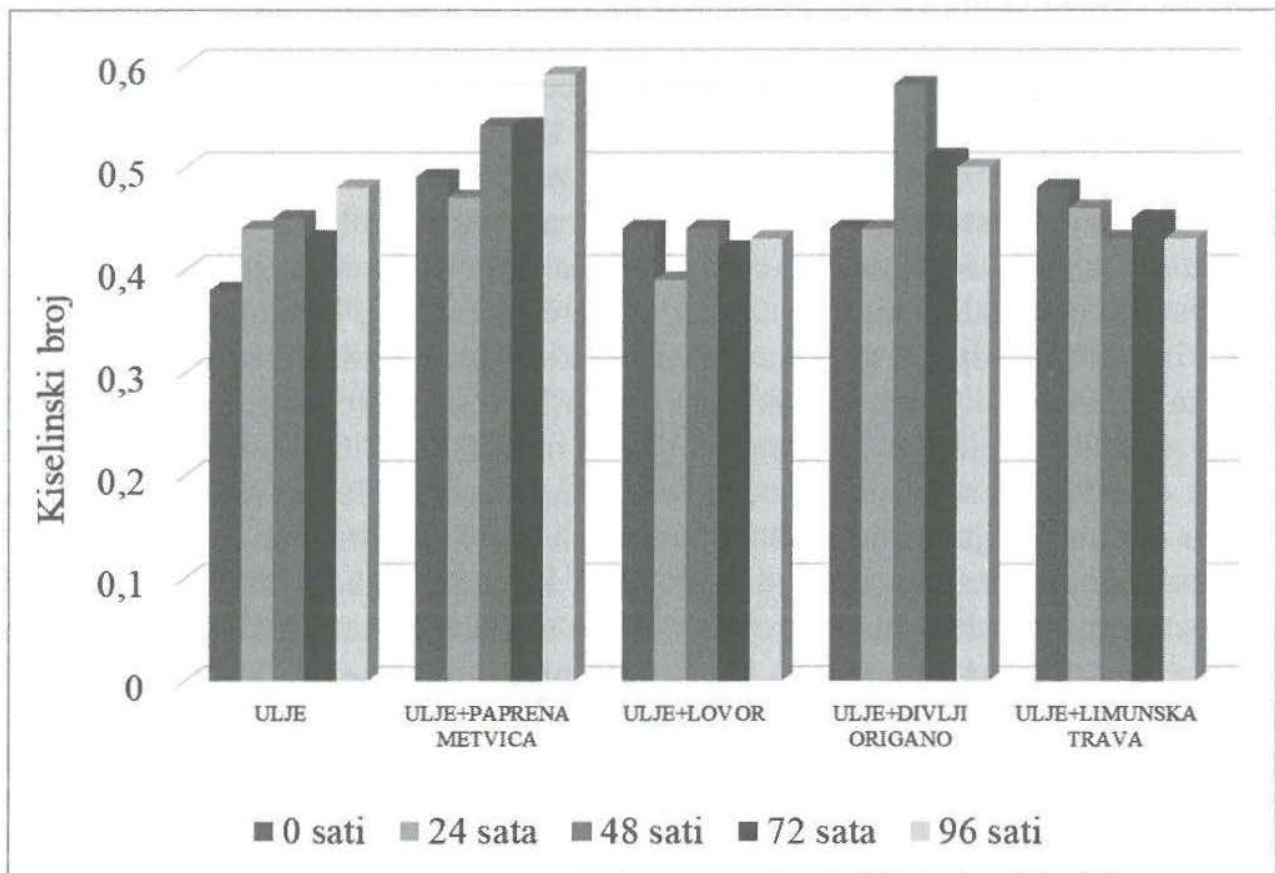
2. Eksperimentalni dio

Ispitivanje održivosti biljnog ulja, koje je prema deklaraciji proizvođača mješavina suncokretovog i sojinog ulja, određeno je primjenom Schaal-Oven testa. Osim ispitivanja održivosti ulja bez dodatka antioksidansa, ispitan je i utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidansa u koncentraciji od 0,02 % na oksidacijsku stabilnost. Prirodni antioksidansi korišteni u provedbi eksperimenta su eterično ulje paprene metvice (Pranarom), divljeg origana (Gea Oleum), lovora (Pranarom) i limunske trave (Pranarom) dok su sintetski antioksidansi koji su se koristili u tu svrhu propil-galat (PG; Merck), α -tokoferol (Merck), 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 99,8 % (BHT; Merck), te butilirani hidroksianisol, 96 % (BHA; Merck). Prilikom

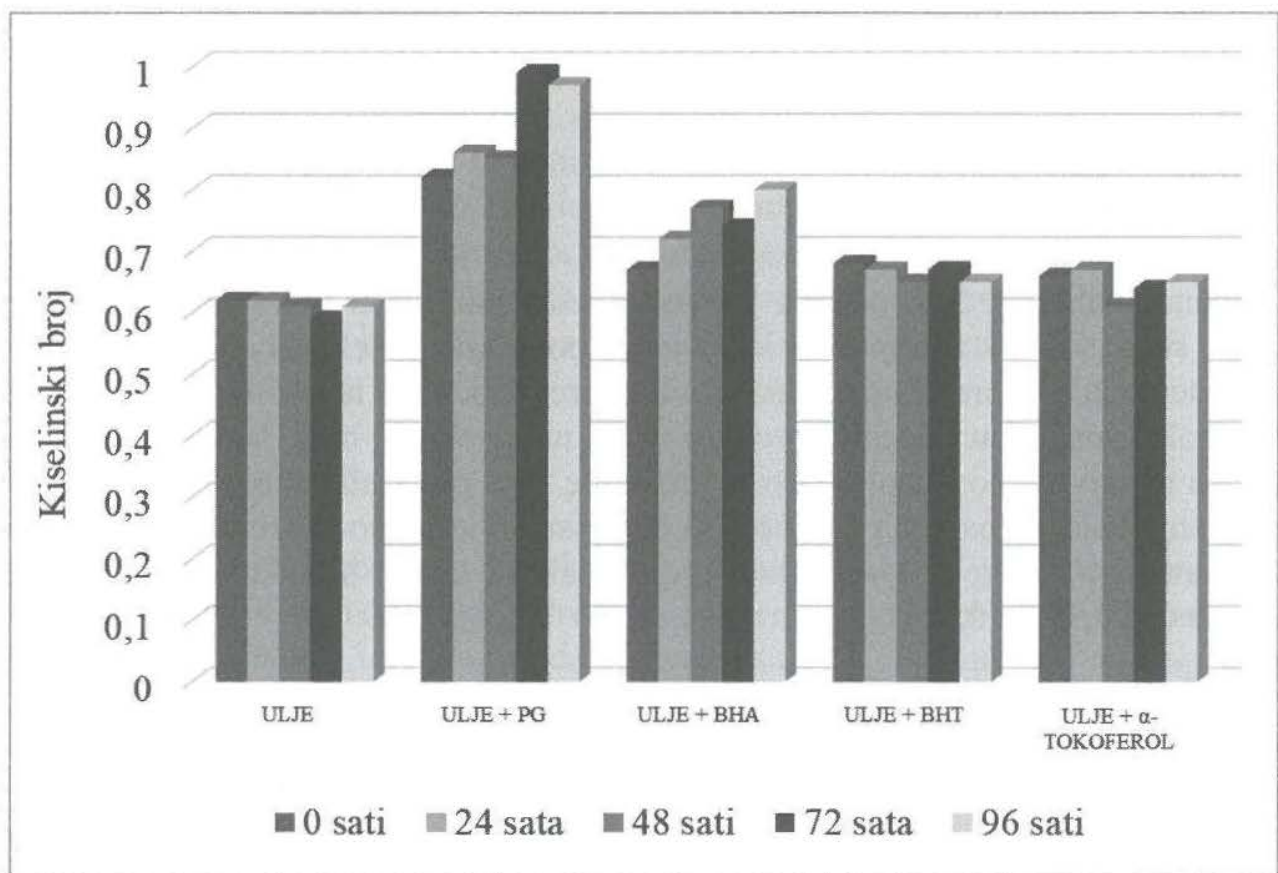
određivanja oksidacijske stabilnosti ulja Schaal-Oven testom, odvagani uzorci s i bez dodatka prirodnih i sintetskih antioksidansa u koncentraciji 0,02 % se zagrijavaju na vodenoj kupelji do temperature 63 ± 2 °C kako bi se homogenizirali. Homogenizirani uzorci stavljaju se u termostat koji je zagrijan na temperaturu 63 ± 2 °C u trajanju od 96 sati. Svaka 24 sata iz termostata se uzimaju uzorci ulja s i bez različitih antioksidansa kako bi se odredili kemijskim analizama parametri koji ukazuju na promjenu svojstava analiziranog ulja, a to su peroksidni broj, kiselinski broj i udio slobodnih masnih kiselina izražen kao oleinska kiselina. Kiselinski broj se izražava kao broj miligrama kalijeveg hidroksida (KOH) koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu ulja ili masti. Količina slobodnih masnih kiselina ne određuje se neposredno, nego se određuje količina lužine koja je potrebna za njihovu neutralizaciju. Udio slobodnih masnih kiselina određuje se kao kiselost ulja i masti, ali se izražava kao udio oleinske kiseline ili kao kiselinski broj tj. kiselinski stupanj. [10] Kiselinski broj 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 odnosno udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina. [10] 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. [10]

3. Rezultati i rasprava

Vrijednosti kiselinskog broja uzoraka biljnog ulja s i bez dodatka prirodnih antioksidansa nakon svakih 24 sata provedbe testa održivosti Schaal-Oven testom prikazane su na Slici 1. Vidljivo je kako je do povećanja kiselinskog broja tijekom vremena došlo kod uzoraka ulja s dodatkom paprene metvice te kod čistog ulja, dok ostali antioksidansi nisu utjecali u velikoj mjeri na kiselinski broj. Najveće početne vrijednosti te najveće povećanje tijekom provedbe testa pokazali su uzorci ulja u koje je dodan antioksidans paprena metvica pri čemu su se vrijednosti kretale od 0,47 do 0,59. Najmanje vrijednosti kiselinskog broja imali su uzorci s dodatkom eteričnog ulja lovora (od 0,39 do 0,44).

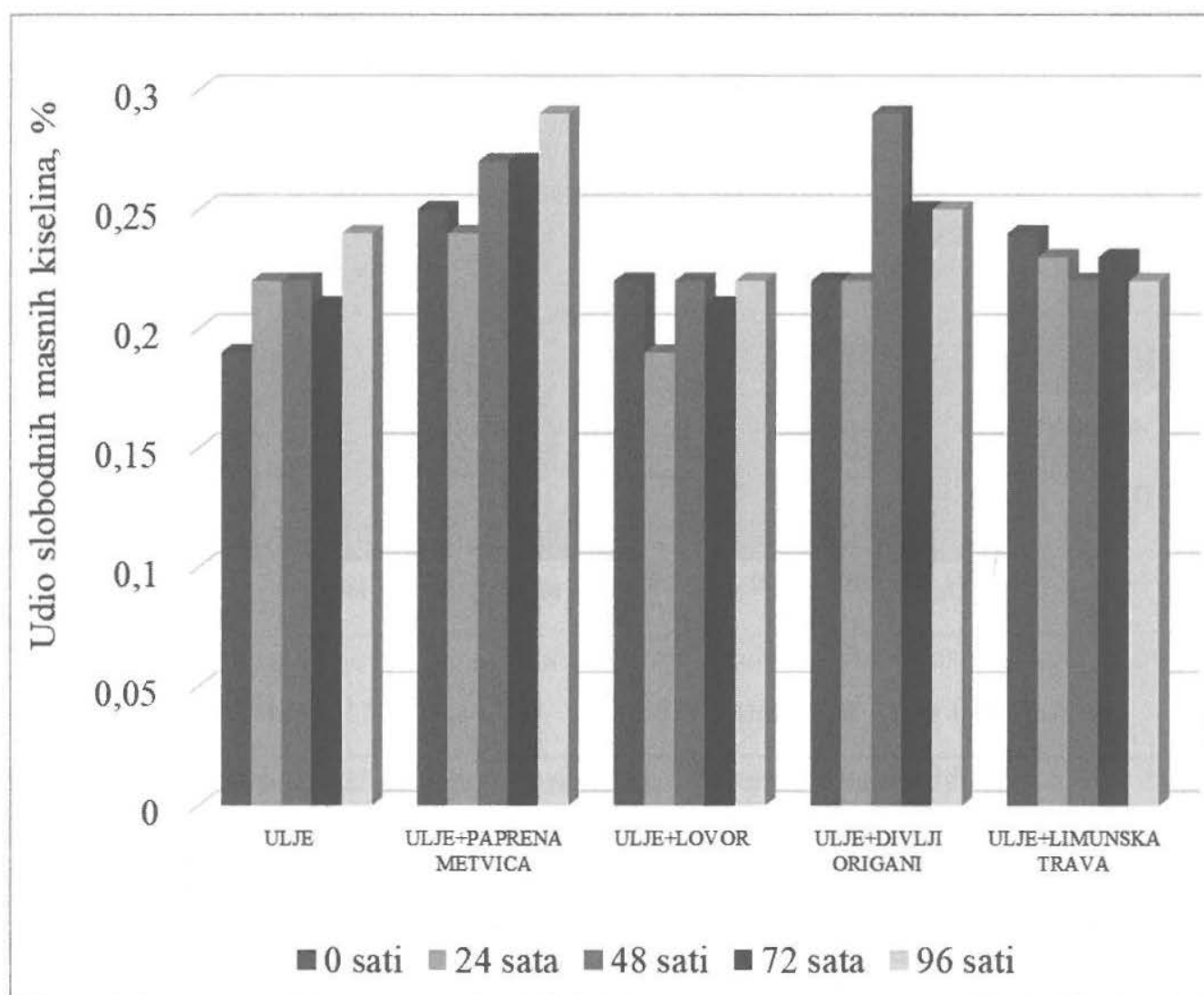


Slika 1. Kiselinski brojevi ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa



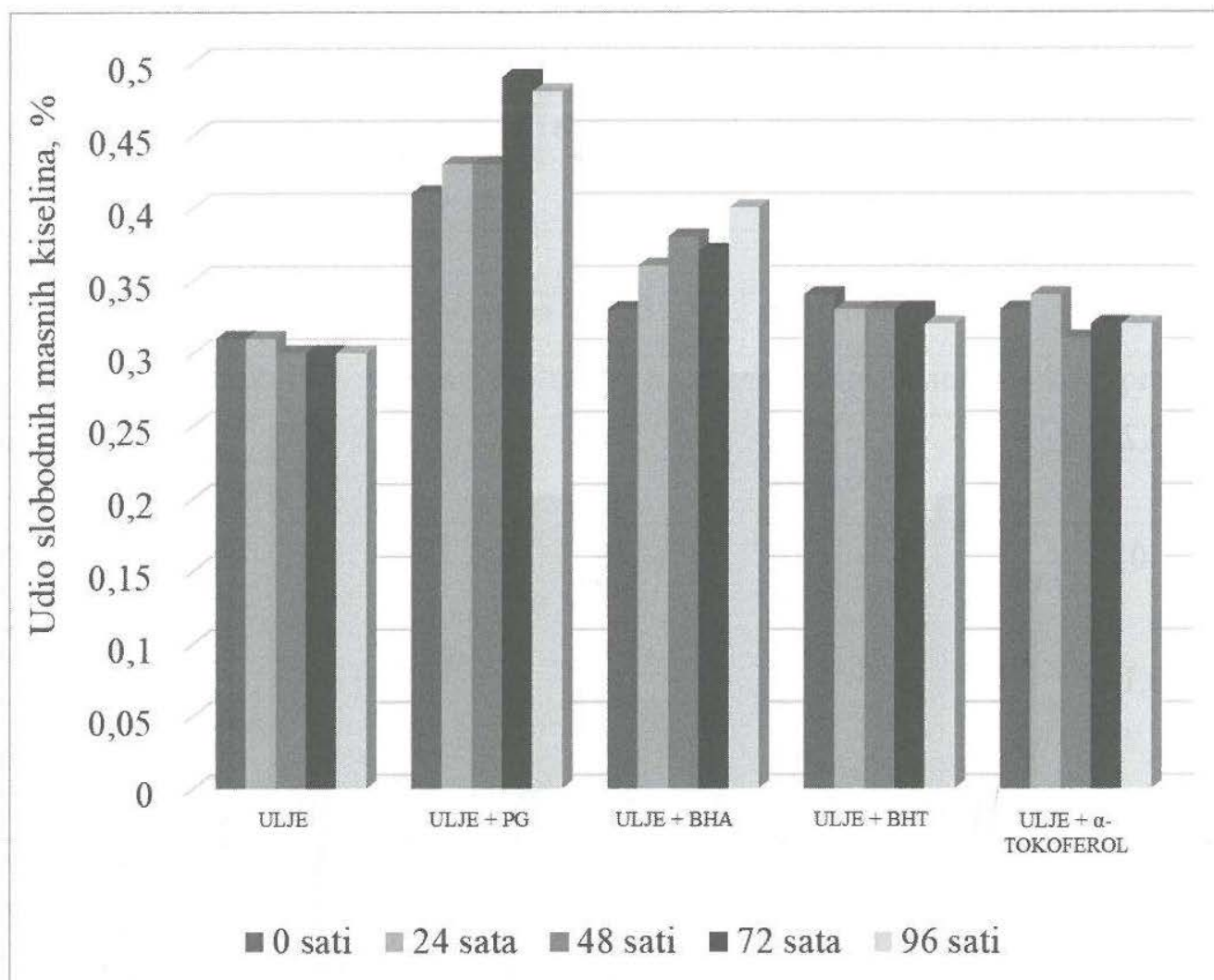
Slika 2. Kiselinski brojevi ulja s dodatkom sintetskih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa

Na Slici 2. prikazane su vrijednosti kiselinskog broja uzoraka biljnog ulja s i bez dodatka sintetskih antioksidansa nakon svakih 24 sata provedbe testa održivosti Schaal-Oven testom. Povećanje kiselinskog broja tijekom vremena zabilježeno je kod uzoraka ulja s dodatkom PG i BHA, dok ostali antioksidansi nisu utjecali u velikoj mjeri na kiselinski broj. Najveće početne vrijednosti te najveće povećanje tijekom provedbe testa pokazali su uzorci ulja u koje je dodan antioksidans PG pri čemu su se vrijednosti kretale od 0,82 do 0,99. Najmanje vrijednosti kiselinskog broja imali su uzorci bez dodatka antioksidansa (od 0,59 do 0,62). Udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina tijekom provedbe Schaal-Oven testa kroz 96 sati prikazan je na Slici 3. Promjena udjela slobodnih masnih kiselina najvidljivija je u uzorku ulja kojemu je dodana paprena metvica, kod koje za svaka 24 sata mjerenja dolazi do dodatnog povećanja od 0,25 % do 0,29 %. Ulje s dodatkom limunske trave pokazuje lagano smanjenje udjela slobodnih masnih kiselina, dok su kod ulja s dodatkom lovora vrijednosti udjela slobodnih masnih kiselina ostale podjednake nakon svakih 24 h mjerenja.



Slika 3. Udjeli slobodnih masnih kiselina u uljima s dodatkom prirodnih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa

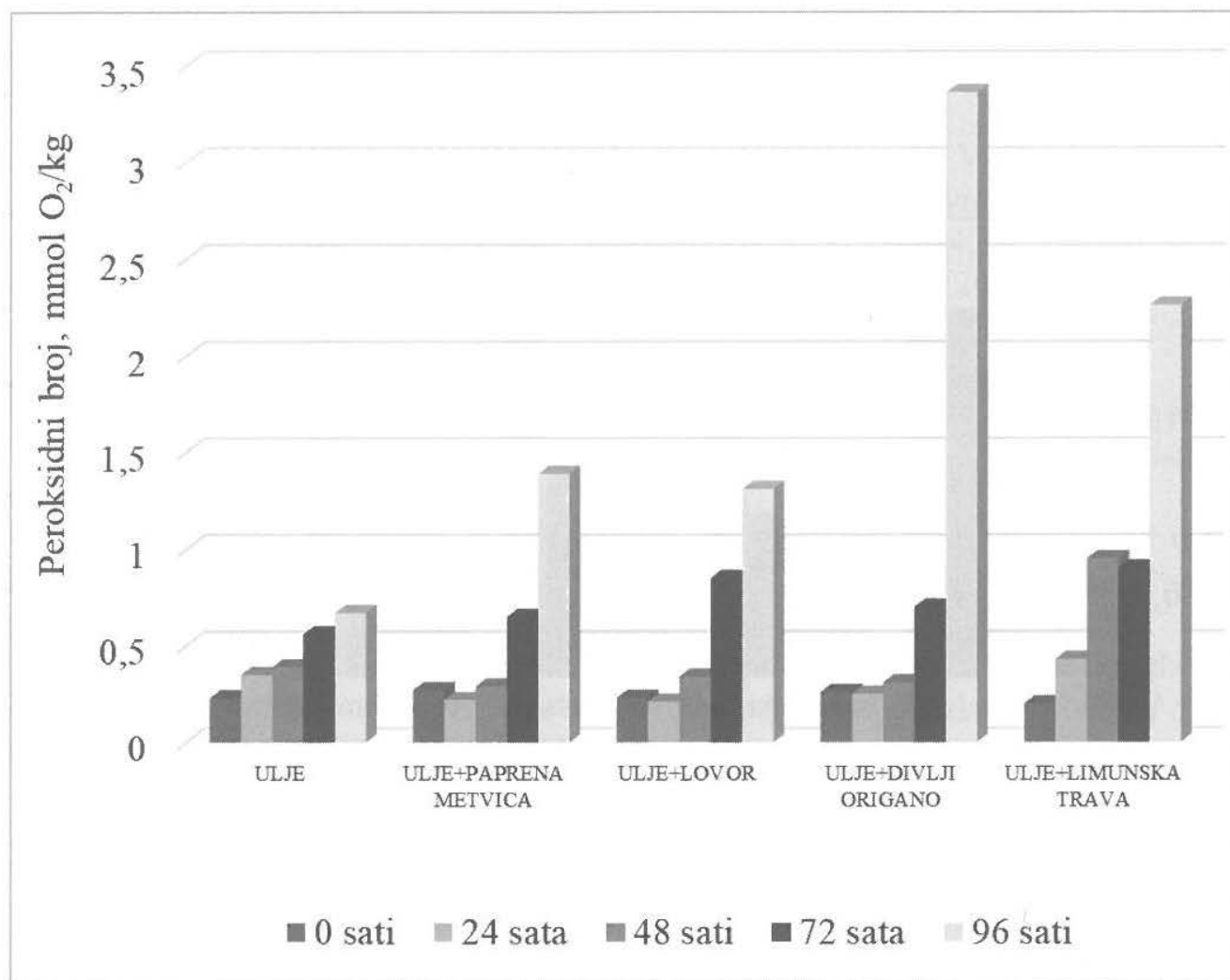
Udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina za uzorke ulja s i bez dodatka sintetskih antioksidansa prikazan je na Slici 4. Promjena udjela slobodnih masnih kiselina najvidljivija je u uzorku ulja kojemu je dodan antioksidans PG, kod kojega svakih 24 sata mjerenja dolazi do dodatnog povećanja od 0,43 % do 0,49 %. Ulje s dodatkom antioksidansa BHA u odnosu na ono s PG pokazuje manje povećanje udjela slobodnih masnih kiselina, dok ulje s dodatkom BHT i α -tokoferola, kao i ulje bez dodatka antioksidansa nema izraženije promjene u vrijednostima udjela slobodnih masnih kiselina. Kod svih uzoraka ulja s dodatkom antioksidansa zabilježen je porast slobodnih masnih kiselina iznad dopuštene granice propisane Pravilnikom o jestivim uljima i mastima [11] koja za rafinirana ulja iznosi 0,3 %.



Slika 4. Udjeli slobodnih masnih kiselina u uljima s dodatkom sintetskih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa

Rafinirana ulja, prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima, ne smiju imati vrijednosti peroksidnog broja veće od 5 mmola O_2 /kg. Provedbom Shaal-Oven testa ulja s i bez dodatka različitih antioksidansa, neovisno da li su prirodni ili sintetski, vidljivo je kako su tijekom cijelog vremena provođenja testa vrijednosti peroksidnog broja u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima [11]. Na Slici 5. je vidljivo kako je najveće povećanje peroksidnog broja tijekom 96 sati provedbe testa imalo ulje s dodatkom divljeg origana pri čemu je peroksidni broj porastao s početnih 0,26

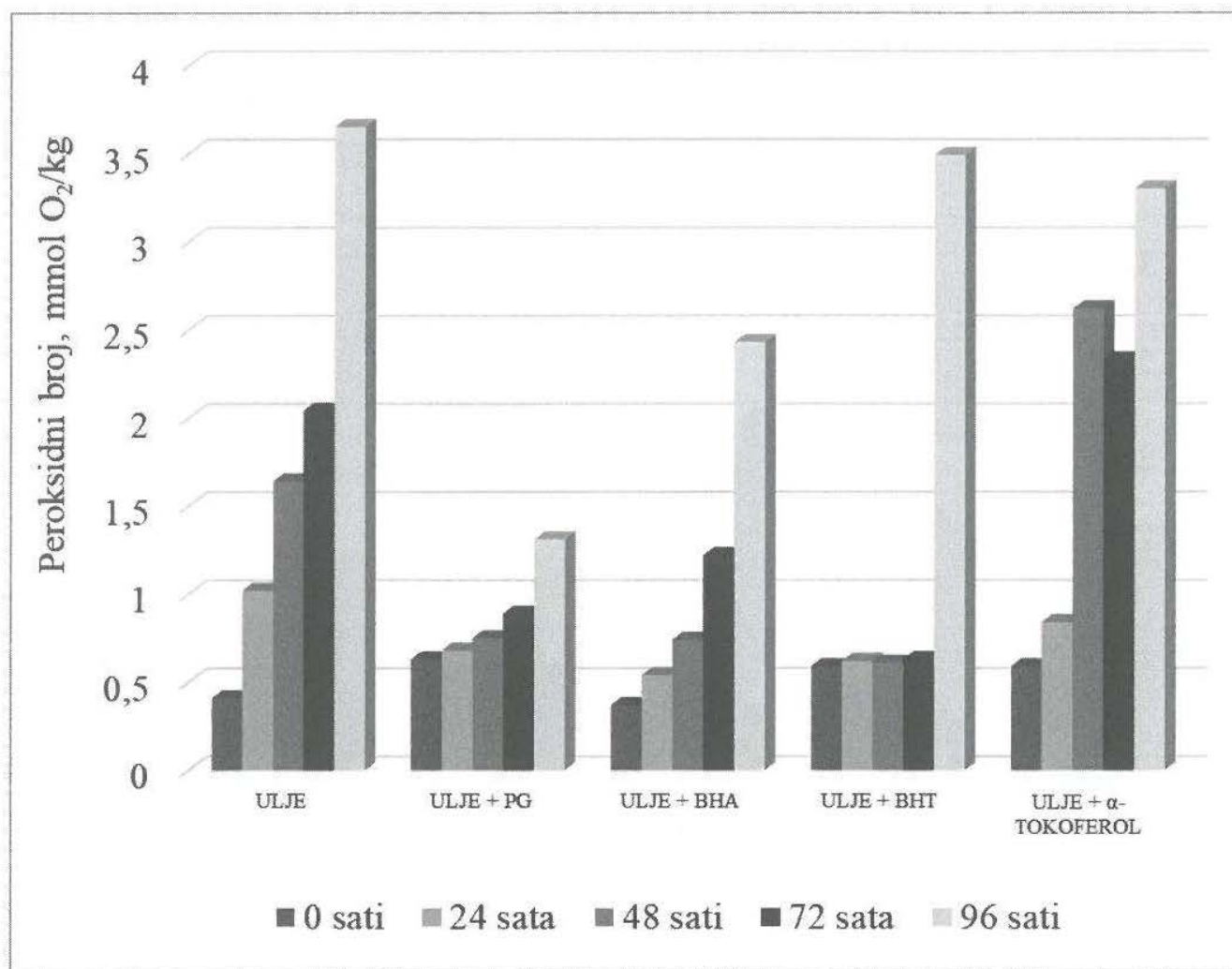
mmol O₂/kg na 3,36 mmol O₂/kg. Ulje bez dodatka antioksidansa ima najmanje povećanje peroksidnog broja od 0,23 mmol O₂/kg do 0,67 mmol O₂/kg tijekom 96 sati provedbe testa, dok je kod paprene metvice i lovora bio sličan trend porasta peroksidnog broja, kod limunske trave povećanje je izraženije kada se vrijednosti povećavaju s 0,2 do 2,26 mmol O₂/kg. Iz navedenih rezultata vidljivo je kako je dodani antioksidans imao pozitivno djelovanje na oksidacijske promjene za prvih 72 sati provedbe testa nakon čega pogoduje ubrzanoj oksidaciji.



Slika 5. Peroksidni brojevi ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa

Kako je vidljivo na Slici 6. gdje su prikazane vrijednosti peroksidnih brojeva s i bez dodatka sintetskih antioksidansa, najveće povećanje peroksidnog broja tijekom 96 sati provedbe testa pokazalo je ulje bez dodatka antioksidansa pri čemu je peroksidni broj porastao s početnih na 0,41 mmol O₂/kg na 3,65 mmol O₂/kg. Ulje s dodatkom PG ima najmanje povećanje peroksidnog broja od 0,63 mmol O₂/kg do 1,31 mmol O₂/kg tijekom 96 sati provedbe testa. Dodatak navedenog antioksidansa pogoduje najvećoj stabilnosti ulja gledano na oksidacijske promjene. α - tokoferol dodan u ulje najmanje je utjecao na stabilnost ulja s obzirom da se vrijednosti peroksidnog broja povećavaju od 0,59 mmol O₂/kg do 3,30 mmol O₂/kg. Dodatak BHT u ulje pogodovao je izrazitoj stabilnosti prema oksidacijskim promjenama sve do

posljednjih 24 sata provedbe testa, nakon čega je vrijednost peroksidnog broja porasla na 2,33 mmol O₂/kg. Ulju s dodatkom BHA povećava se peroksidni broj tijekom cijelog perioda provedbe testa, a najviše u posljednja 24 sata. Vrijednosti peroksidnog broja za navedeni uzorak kreću se od 0,37 mmol O₂/kg do 2,43 mmol O₂/kg.



Slika 6. Peroxidni brojevi ulja s dodatkom sintetskih antioksidansa tijekom provedbe Shaal-Oven testa

4. Zaključak

Na osnovu dobivenih rezultata ispitivanja održivosti biljnog ulja s i bez dodatka prirodnih i sintetskih antioksidansa primjenom Shaal-Oven testa može se zaključiti da dodatak antioksidansa gotovo nije utjecao na promjenu kiselinskog broja, a samim time i udjela slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina, osim kod uzoraka ulja bez dodatka antioksidansa te s dodatkom paprene metvice, PG i BHT kada je tijekom vremena došlo do povećanja kiselinskog broja. Vrijednosti udjela slobodnih masnih kiselina tijekom ispitivanja održivosti uzoraka ulja s i bez dodatka antioksidansa, u skladu su s važećim zakonskim propisima, osim kod uzoraka ulja s dodatkom sintetskih antioksidansa, a posebice PG i BHA, kada se tijekom vremena provedbe testa povećavaju udjeli slobodnih masnih kiselina iznad dopuštene granice. Najveća promjena udjela slobodnih masnih kiselina vidljiva je u uzorku ulja kojemu

je dodana paprena metvica dok ulje s dodatkom limunske trave pokazuje lagano smanjenje udjela slobodnih masnih kiselina, a kod ulja s dodatkom lovora vrijednosti ostaju gotovo nepromijenjene. Antioksidansi dodani u uzorke ulje imaju pozitivno djelovanje na oksidacijske promjene za prvih 72 sati provedbe testa nakon čega pogoduju ubrzanom oksidaciji, pri čemu je promjena izraženija primjenom sintetskih antioksidansa.

5. Literatura

- [1] Čorbo, S. (2008). *Tehnologija ulja i masti*. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, 978-9958-597-06-0, Sarajevo.
- [2] Dimić, E. B.; Premović, T. Đ.; Takači, A. A.; Vujasinović, V. B.; Radočaj, O. F. & Dimić, S. B. (2015). Uticaj kvaliteta semena na oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta. *Hemija u industriji*, 69, 2, 175 – 184, 0022-9830.
- [3] Moslavac, T; Pozderović, A.; Pichler, A. & Volmut, K. (2010). Utjecaj propil galata i ekstrakta ružmarina na oksidacijsku stabilnost smjese biljnih ulja. *Croatian journal of food science and technology*, 2, 1, 18 – 25, 0022-9830.
- [4] Tavasalkar, S. U.; Mishra, H. N. & Madhavan, S. (2012). Evaluation of antioxidant efficacy of natural plant extracts against synthetic antioxidants in sunflower oil. *Open access scientific reports*, 1, 11, 504 – 509.
- [5] Taghvaei, M. & Jafari, S. M. (2015). Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *Journal of food science and technology*, 52, 3, 1272 – 1282, 0022-1155.
- [6] 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, 2006, 542 – 545, 0260-8774.
- [7] Al-Dalain, S. Y. A.; Al-Fraihat, A. H. & Al-Kassasbeh, E. T. (2011). Effect of aromatic plant essential oils on oxidative stability of sunflower oil during heating and storage. *Pakistan journal of nutrition*, 10, 9, 864 – 870, 1680-5194.
- [8] Patil, D. (2013). Role of antioxidants stability of edible oil. *Trends in postharvest technology*, 1, 1, 68 – 73, 2347-3245.
- [9] Moslavac, T; Pozderović, A.; Pichler, A.; Vilušić, M.; Benčić, Đ. & Dominković, O. (2011). Utjecaj ekstrakta zelenog čaja i ružmarina na oksidacijsku stabilnost biljnih ulja. *Glasnik zaštite bilja*, 34, 6, 50 – 58, 0350-9664.
- [10] Trajković, J.; Baras, J.; Mirić, M. & Šiler, S. (1983). Analize životnih namirnica. Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
- [11] Narodne novine (2012; 2013). *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede, NN 41/12, NN 70/13, NN 141/13.