

Praćenje oksidacione stabilnosti masti maslaca i kravljeg masla diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC)

Jasminka Sadadinović, Snežana Mičević, Nusreta Đonlagić, Ramzija Topčagić, Zumra Berbić

Znanstvena bilješka – Scientific notes

UDK: 637.2.05

Sažetak

Oksidacija masti je jedna od osnovnih reakcija koja utječe na pad kvalitete maslaca i masla kako s gledišta proizvođača tako i s gledišta potrošača navedenih proizvoda, kao i proizvoda s njihovim sadržajem. Obzirom da je većina produkata reakcije oksidacije masti štetna po zdravlje potrošača, nedovoljno praćenje kvalitete jestivih masti i proizvoda koji ih sadrže dovelo bi do rizika po zdravlje potrošača, a i do financijskih gubitaka proizvođača.

Pri procjeni oksidacione stabilnosti masti do danas su korištene standardne kemijske metode, odnosno određivanje karakterističnih brojeva (jodni, kiselinski, peroksidni, anisidni itd.) čiji proces zahtijeva upotrebu kemikalija i dugo traje.

Međutim analiza pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) pokazuje da se jednostavnim načinom u vrlo kratkom vremenu, može utvrditi oksidaciona stabilnost maslaca i masla.

Provedena su laboratorijska istraživanja mogućnosti primjene diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) pri praćenju oksidacione stabilnosti maslaca i masla, kako u svježem stanju tako i već upotrijebljenom za prženje. Dobiveni rezultati komparirani su s promjenom jodnog broja određenog standardnom metodom. Postignuti rezultati potvrđuju opravdanost i mogućnost primjene diferencijalne skenirajuće kalorimetrije pri praćenju oksidacione stabilnosti maslaca i masla.

Ključne riječi: oksidaciona stabilnost, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), maslac, maslo.

Uvod

Jedan od osnovnih činitelja proizvođača hrane koja sadrži masti (jestiva ulja, maslac, maslo, margarin, hidrogenirana mast itd.) je sigurnost kvalitete proizvoda. Svaka prirodna mast sadrži tvari koje inhibiraju oksidativne promjene i otporna je kraće ili duže vrijeme na autooksidaciju, ali pod određenim uvjetima (voda, povišena temperatura, sunčeva svjetlost, tragovi metala

itd.) javljaju se nepoželjne promjene izazvane kemijskim reakcijama (autooksidacija, termooksidacija, reverzija), enzimatskim i mikrobiološkim promjenama (hidrolitička razgradnja ili ketooksidacija), (Cvejanov i sur., 1977.).

Povećanje sadržaja slobodnih masnih kiselina u gotovim proizvodima (maslac, margarin, maslo, hidrogenirana mast) praćeno je pojavom neugodnog okusa i mirisa.

Autooksidacija masti odvija se postepeno djelovanjem oksigena na nezasićene masne kiseline. Oksidaciona stabilnost masti zavisi o geometrijskoj izomeriji i broju dvostrukih veza (Swern, 1972.). Zagrijavanjem masti iznad 150 °C nastaju produkti termooksidacije (polimeri triacilglicerola, oksipolimeri, ciklične masne kiseline itd.) koji su štetni po zdravlje potrošača. Za utvrđivanje kvalitete masti tijekom prženja, preporučuje se određivanje jednog broja. Jodni broj pokazuje različite vrijednosti, ovisno o tome je li mast oksidirana, polimelizirana ili slično, te se uspješno može koristiti za praćenje termooksidativnih promjena masti tijekom prženja hrane.

Utjecaj temperature na brzinu oksidacije masti varira i ovisi, osim o sastavu masnih kiselina, i o udjelu antioksidanasa i prooksidanasa u mastima. Prooksidansi nisu jednako efektivni na svim temperaturama (Swern, 1972.).

Antioksidansi usporavaju oksidaciju masti, a ukoliko su dodani nakon završetka perioda indukcije, nemaju utjecaja. Da bi antioksidansi mogli djelovati, moraju biti dodani u svježju mast čiji je peroksidni broj manji od 1 meq O₂/kg mast.

Pri proizvodnji maslaca dopušteno je dodavanje prirodnih antioksidanasa (tokoferola i askorbinske kiseline), dok je u nekim zemljama dopušteno i dodavanje sintetičkih antioksidanasa (propilgalat PG, dodecilgalat DG, butilhidroksianisol BHA itd.), (Sadadinović, 1999.)

Kvaliteta maslaca i masla zavisi o sastavu masti (Tratnik, 1998.). Masti s nezasićenim masnim kiselinama nestabilnije su i brže podliježu oksidaciji u odnosu na masti s većim sadržajem zasićenih masnih kiselina.

Danas proizvođači traže što bržu analizu proizvoda sa sadržajem masti i određivanje njihove oksidacione stabilnosti, što je uvjetovalo i razvoj novih instrumentalnih metoda analize. Za brzo i precizno praćenje oksidacione stabilnosti masti diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) se pokazala kao najprihvatljivija instrumentalna metoda (Tan, Che Man, 1999.).

Oksidacijom masti i ulja s različitim sadržajem zasićenih masnih kiselina egzotermni pikovi počinju od 150 °C do 220 °C. Niže početne temperature pi-

ka oksidacije masti s više nezasićenih masnih kiselina pokazuju da oksidacija počinje prije temperature pečenja i prženja, što znači da im je vrijeme upotrebe kratko i brzo mijenjaju miris, okus i boju (Kaisberger, 1989.). Više temperature početka oksidacije dobivene na DSC termogramima znače veću oksidacionu stabilnost masti (Collected Applications "Thermal Analysis of Food", 1996.).

Materijal i metode rada

Za analizu su upotrijebljeni uzorci:

Maslac:

- Maslac Mljekara Tuzla, I. klasa, uzorak uzet neposredno iz proizvodnje (*uzorak 1*),
- Maslac Mljekara Tuzla, I. klasa, uzorak uzet iz trgovine, održavan u hladnjaku na +5°C (*uzorak 2*),
- Maslac Bayerland, I. klasa (*uzorak 3*),
- Maslac Ledo, I. klasa (*uzorak 4*).

Analiza uzoraka 1 i 2 koji se odnose na maslac Mljekare Tuzla, vršena je radi utvrđivanja promjena kvalitete maslaca iz trgovine u odnosu na tek proizvedeni maslac.

Kravlje maslo:

- Kravlje maslo Mljekara Tuzla, 98% m.m., bez dodatka antioksidanasa i prooksidanasa (*uzorak 5*).

Svi materijali su nabavljeni na BiH tržištu. Ispitivanja su vršena na svježim materijalima i termički tretiranim materijalima 30 minuta na temperaturi 250 °C.

Laboratorijska određivanja

Analiza uzoraka je izvršena u laboratoriju Tehnološkog fakulteta u Tuzli na aparaturi PL DSC (PL Thermal Sciences LTD, Surrey, U.K.); diferencijalni skenirajući kalorimetar s protokom topline, sljedećih karakteristika:

- temperaturni interval: od -160 °C do 770 °C,
- brzina grijanja: od 0,1 do 60 °C/min. (-50 do 500 °C),
- brzina hlađenja: (trenutno hlađenje) od 500 °C do -150 °C < 15min.
od -50 °C pri brzini od 20 °C/min.
- medij za analizu: oksigen

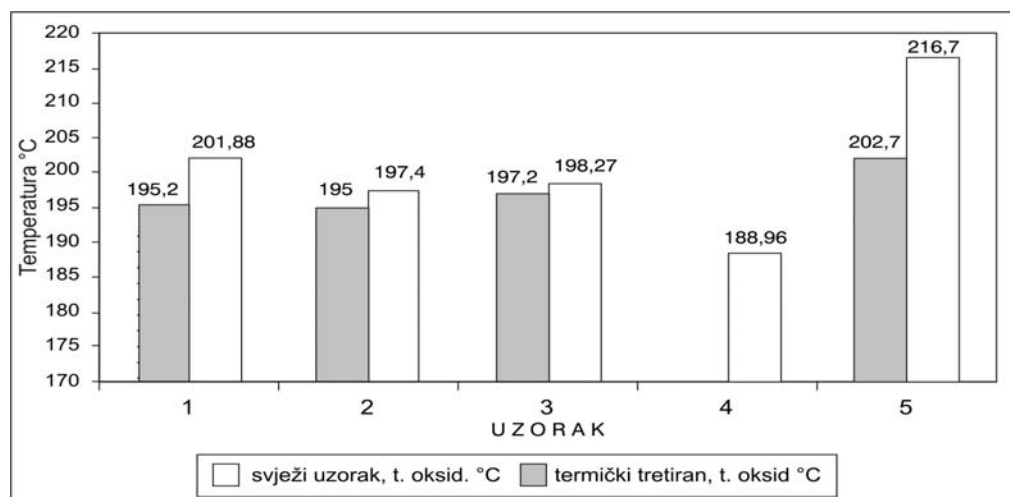
Postupak

Kalibracija DSC aparata vršena je indijumom, a standardna provjera sa $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Oksidacija uzoraka je izvršena u atmosferi oksigena uz protok od 100 mL/min. Odvagane mase uzoraka maslaca bile su od 2 400 do 3 200 mg, a masla od 3 000 do 5 800 mg. Mjerenja su vršena u temperaturnom području od 0 °C do 350 °C uz brzinu grijanja od 15 °C/min. Uzorak je vagan u otvorenoj posudici od Al (Qty 100) 5116-SP. Kao referentna posudica korištena je Al posudica istog standarda. Uzorak prethodno nije tretiran kemikalijama. Obrada podataka izvršena je na osobnom računalu.

Određivanje jednog broja uzoraka izvršeno je kemijskom analizom, metodom po Hanusu.

Rezultati i rasprava

Uporedne vrijednosti ekstrapolirane početne temperature oksidacije svježih i termički tretiranih uzoraka prikazane su grafički na slici 1.

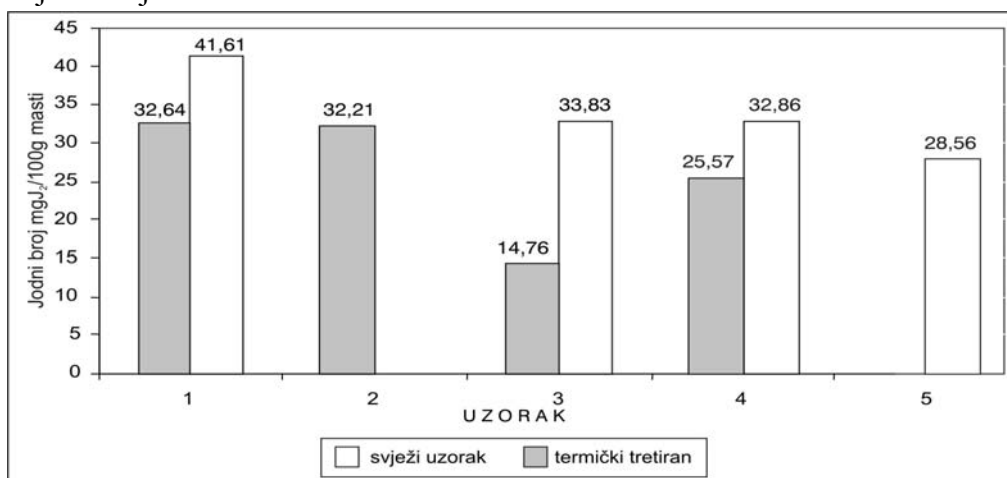


Slika 1: Grafički prikaz ekstrapolirane vrijednosti početne temperature oksidacije svježih i termički tretiranih uzoraka maslaca (1, 2, 3, 4) i masla (5)

Figure 1: Graphical presentation of extrapolated initial oxidation temperature value of raw and thermally treated butter (1, 2, 3, 4) and ghee (5)

Na slici 2 predstavljen je grafički prikaz vrijednosti jednog broja svježih i termički tretiranih uzoraka maslaca i masla.

Dobiveni rezultati ispitivanja oksidacione stabilnosti svježih uzoraka masla i maslaca, na DSC uređaju (slika 1), ukazali su da maslo sa sadržajem mliječnih masnoća od 98% m.m. ima najvišu ekstrapoliranu početnu temperaturu oksidacije, a iznosi 216,70 °C. Razlog ovako visoke temperature oksidacije, koja ukazuje na visoku oksidacionu stabilnost i bolju održivost masla u odnosu na maslac, je manji sadržaj vode (2%) te visok sadržaj zasićenih masnih kiselina u maslu koje su sa stanovišta oksidacije najstabilnije.



Slika 2: Grafički prikaz vrijednosti jodnog broja svježih i termički tretiranih uzoraka maslaca (1, 2, 3, 4) i masla (5)

Figure 2: Graphical presentation of iodine value for raw and thermally treated butter (1, 2, 3, 4) and ghee (5)

U oba ispitivana uzorka zastupljena je isključivo mliječna mast u kojoj se nalazi smjesa triacilglicerola koji se po sastavu i količini masnih kiselina bitno razlikuju od ostalih masti i ulja. U mliječnoj masnoći najveća je količina zasićenih masnih kiselina, oko 70% (najzastupljenija je palmitinska sa 25-29%), zatim mononezasićenih masnih kiselina, oko 27% (najviše je zastupljena oleinska kiselina sa 30-40%), dok je sadržaj di- i tri-nezasićenih masnih kiselina oko 3% (Tratnik, 1998.).

Sve vrste ispitivanog maslaca, sa sadržajem mliječnih masnoća od 82% m.m., imaju niže ekstrapolirane početne temperature oksidacije u odnosu na maslo, a kreću se od 188,96 do 201,88 °C. Najveću oksidacionu stabilnost ima maslac uzet neposredno iz proizvodnje, dakle najsvježiji je od ispitivanih uzoraka.

Dobiveni rezultati DSC analize komparirani su kemijskom analizom, odnosno promjenom jodnog broja. Rezultati pokazuju visoku korelaciju između ovih metoda. Naime, kako je na slici 2 naznačeno, najnižu vrijednost jodnog broja ima uzorak masla (iznosi 28,56 gI₂/100g masti) što posredno ukazuje da maslo ima bolju stabilnost od maslaca. Maslo, inače, ima i bolju održivost od maslaca.

Za maslac Bayerland Golg Butter jodni broj je iznosio 32,86 mg I₂/100 g masti, maslac Ledo 33,83 mg I₂/100 g masti, a za maslac Tuzla, uzet neposredno iz proizvodnje 41,61 mg I₂/100 g masti, odnosno 41,15 mgI₂/100 g masti za uzorak nabavljen iz trgovine. Razlike su zbog mogućih promjena do kojih je došlo tijekom čuvanja maslaca. Najveći jodni broj je utvrđen u uzorku maslaca uzetog neposredno iz proizvodnje, što govori o relativno visokom prisustvu nezasićenih masnih kiselina u maslacu.

Oksidaciona stabilnost masla i maslaca, osim na svježim uzorcima, ispitivana je i na uzorcima koji su prethodno 30 minuta termički tretirani na temperaturi prženja, oko 250 °C.

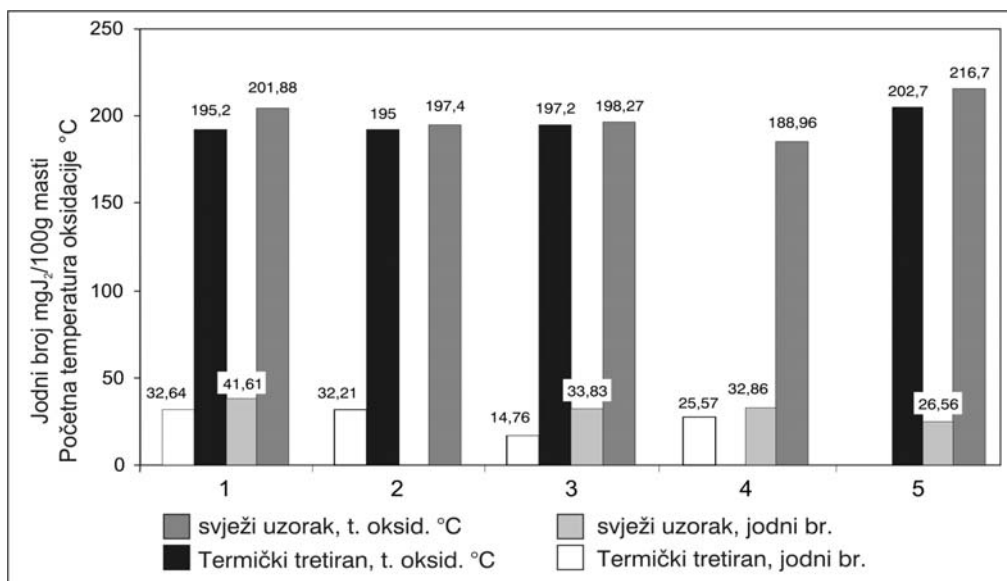
Analizom rezultata mjerenja oksidacione stabilnosti na DSC uređaju, prikazane na slici 1, utvrđeno je da najveću oksidacionu stabilnost prethodno termički tretiranih uzoraka ima maslo, čija početna temperatura oksidacije iznosi 202,7 °C, a zatim maslac Ledo sa 197,2 °C, te maslac 1 i 2 Mljekare Tuzla, s početnim temperaturama oksidacije od 195,2 i 195,0 °C.

Analizom je, također utvrđeno, da je u svim uzorcima masla i maslaca prethodno termički tretiranim, generalni trend opadanja oksidacione stabilnosti, s tim da je najveći pad zabilježen u maslu iznosi oko 7% u odnosu na svježe maslo, zatim u maslacu gdje su relativne promjene od 0,5 do 3,3 % u odnosu na svježi maslac.

Ovi rezultati ukazuju da se sastav mliječne masti intenzivnije mijenja tijekom termičkog tretmana u masla nego li u maslacu. Ove promjene se događaju uslijed reakcija izazvanih dugotrajnim djelovanjem visoke temperature unutar strukture masla, zbog kojih dolazi do promjena sastava i niza reakcija oksidacije, što konačno rezultira smanjenjem oksidacione stabilnosti masla, ali i maslaca.

Vrijednost jodnog broja za prethodno termički tretirane uzorke masla i maslaca manji je u odnosu na svježe uzorke. Kako jodni broj definira ukupnu nezasićenost, odnosno broj dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama, očigledno je da uslijed dužeg termičkog tretmana masla i maslaca dolazi do razgradnje, polimerizacije kao i do reakcija oksidacije masti.

Mada je jodni broj znatno smanjen, primjerice u maslacu «Ledo», oksidaciona stabilnost ipak ne opada znatno u odnosu na svježi maslac, o čemu svjedoči analiza na DSC-u, odnosno visoka vrijednost ekstrapolirane početne temperature oksidacije, 197,2 °C. Ovakvi rezultati ukazuju da dolazi do polimerizacije pri čemu nastaju oksidaciono stabilniji spojevi.



Slika 3: Uporedni prikaz vrijednosti ekstrapolirane početne temperature oksidacije i jodnog broja svježih i termički tretiranih uzoraka maslaca (1, 2, 3, 4) i masla (5)

Figure 3: Comparative presentation of extrapolated initial oxidation temperature and iodine number for raw and thermally treated samples of butter (1, 2, 3, 4) and ghee (5)

Kompariranjem rezultata analize uzoraka masla i maslaca (prethodno termički tretiranih) dobivenih na DSC uređaju i jodnog broja (slika 3), utvrđena je dobra koleracija između ove dvije metode, jer obje pokazuju da oksidaciona stabilnost mliječne masnoće opada tijekom dužeg termičkog tretmana.

Dobiveni rezultati laboratorijskih istraživanja potvrđuju da se instrumentalna metoda kalorimetrijske analize izvršene na DSC uređaju može primijeniti u laboratorijskoj praksi i za rutinsko određivanje oksidacione stabilnosti mliječnih i drugih vrsta masnoća, animalnog i biljnog porijekla, kao i proizvoda koji sadrži masne komponente.

Zaključci

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) kao instrumentalna metoda analize, može se koristiti pri ispitivanju oksidacione stabilnosti masti animalnog porijekla, odnosno proizvoda sa sadržajem mliječne masti kao što su maslac i maslo.

Ova vrsta analize može se koristiti za ocjenu količine i vrste dodatka (antioksidansa) mastima kao i dužine upotrebe mliječne masti u procesu prženja i pečenja hrane. Također se može koristiti pri analizi proizvoda sa sadržajem masti različitog sastava.

U odnosu na standardne kemijske analize DSC, instrumentalna analiza ima prednost, budući da se vrši bez upotrebe kemikalija, na maloj količini uzorka, a rezultati se postižu u vremenski kratkom periodu.

MONITORING OF BUTTER AND ANIMAL FAT OXIDATION STABILITY BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Summary

Oxidation of fat is one of the basic reactions which causes the depletion of butter and animal fat quality as well as other products containing them. Since the most of reaction products of fat oxidation are harmful for consumers' health, inadequate and scarce monitoring of edible fats and fat containing products quality, presents increased health risk as well as financial loss for the producers.

In fat oxidation stability estimation, standard chemical methods were used (iodine number, acid number, peroxide number, anisidine number etc.), which require time and chemical usage.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis presents the simple and efficient way for butter and animal fats oxidation stability estimation.

Laboratory investigations were performed to monitor oxidation stability of butter and animal fat in fresh state, as well as in spent phase, used in frying process. The results obtained were compared to the results of standard chemical analysis, and they confirmed the reproducibility and applicability of differential scanning calorimetry in oxidation stability of butter and animal fats monitoring.

Key words: oxidation stability, differential scanning calorimetry (DSC), butter, animal fat.

Literatura

- Collected Applications "Thermal Analysis of Food", (1996.), Mettler Toledo
- CVEJANOV S. i suradnici, (1977.): "Prehrambena tehnologija", Beograd, (1997.), 9-55
- KAISBERGER E., "DSC (1989.): Investigations of Thermal Characterization of Edible fats and Oils", Termohimica Acta, 151, 83-90
- SADADINOVIĆ J. (1999.): "Organska tehnologija" - Prehrambena industrija - knjiga 2, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 43-84
- SWERN D. (1972.): "Industrijski proizvodi ulja po Baileyju", Nakladni zavod Znanje, Zagreb
- TAN C.P., CHE MAN Y.B. (1999.): "Differential scanning calorimetric analysis for monitoring the oxidation of heated oils", *Food Chemistry*, 67, 177-184
- TRATNIK LJ. (1998.): "Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija", Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb, str. 24, 188-193

Adrese autora - Author addresses:

Dr. sc. Jasminka Sadadinović, izvanredni profesor
Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli
Tuzla, Bosna i Hercegovina

Dr. sc. Snežana Mičević, docent
Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Tuzli
Tuzla, Bosna i Hercegovina

Dr. sc. Nusreta Đonlagić, izvanredni profesor
Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli
Tuzla, Bosna i Hercegovina

Mr. sc. Remzija Topčagić
«Vegafruit» Doboj Istok
Bosna i Hercegovina

Mr. sc. Zumra Berbić
Srednja tehnička škola Zenica
Bosna i Hercegovina

Prispjelo – Received: 13. 05. 2005.

Prihvaćeno – Accepted: 08. 07. 2005.