

Utjecaj dodatka antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost govedeg loja

Tihomir Moslavac¹, Stela Jokić¹, Drago Šubarić¹, Jurislav Babić¹, Antun Jozinović¹, Štefica Grgić², Ana Mrgan³

Sažetak

Masti se nalaze u sastavu većine namirnica koje se svakodnevno konzumiraju. Govedi loj je jedna od najsloženijih masti u prirodi. Loj podliježe oksidacijskom kvarenju tijekom proizvodnje, skladištenja i toplinske obrade. U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa (ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less CS, tip StabilEnhance, ekstrakt kadulje, alfa tokoferol, mješavina tokoferola) i sintetskih antioksidanasa (PG, BHA) na promjenu oksidacijske stabilnosti govedeg loja. Oksidacijska stabilnost govedeg loja, sa i bez dodanog antioksidansa, ispitivana je primjenom testa održivosti na 98 °C. Rezultati testa prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja (mmol O₂/kg) nakon određenog vremena držanja uzorka pri temperaturi 98 °C. Rezultati istraživanja pokazuju da primijenjeni antioksidansi uspješno stabiliziraju govede loj. Od prirodnih antioksidanasa veću antioksidacijsku aktivnost u govedem loju ima ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less CS. Postigao je veću efikasnost zaštite govedeg loja od oksidacije, u odnosu na druge ispitivane prirodne antioksidanse. Sintetski antioksidansi propil galat i butilhidroksianisol uspješno su povećali stabilnost govedeg loja, a veće antioksidacijsko djelovanje pokazuje propil galat.

Ključne riječi: govede loj, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, test održivosti

Uvod

Animalna mast (govede loj, svinjska mast) proizvodi se iz masnog tkiva najčešće suhim i mokrim postupkom topljenja (Čorbo, 2008.). Govede loj je izuzetno kvalitetna masnoća, relativno slabog mirisa, odličnih fizikalno-kemijskih svojstava. Ovaj loj sadrži dominantne masne kiseline (palmitinska, stearinska, oleinska) koje imaju dobru plastičnu strukturu. Govede loj ima slabu plastičnu gustoću i izuzetno je čvrst na sobnoj temperaturi, što otežava uporabu u određenim namirnicama. Sadrži 18% zasićenih triacilglicerola koji se ne topi

u ustima te stvara neugodan osjećaj (Grompone, 1989.). Sastav govedeg loja čine triacilgliceroli, diacilgliceroli, slobodne masne kiseline, a u manjim udjelima fosfolipidi, steroli, tokoferoli, karotenoidi i liposolubilni vitamini (Gunstone, 2004.). Ova mast sadrži veći udio zasićenih masnih kiselina oko 58% (palmitinska 27%, stearinska 25%, miristinska 5%), mononezasićene oko 38% (oleinska 35%, palmitoleinska 2%) te polinezasićenih masnih kiselina (linolna 3%) (Gunstone, 1996.; Rossell, 2001.). Sastav loja može varirati, ovisno o tome koji dio masnog

¹ dr.sc. Tomislav Moslavac, redoviti profesor; dr. sc. Stela Jokić, izvanredni profesor; dr. sc. Jurislav Babić, redoviti profesor; dr. sc. Antun Jozinović, docent; Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

²Štefica Grgić, dipl. ing., Hrvatski veterinarski institut, Veterinarski zavod Vinkovci, Josipa Kozarca 24, 32100 Vinkovci, Hrvatska

³Ana Mrgan, dipl. ing., Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, 34000 Požega, Hrvatska

Autor za korespondenciju: tihomir.moslavac@ptfos.hr

tkiva se koristi za proizvodnju masti te o ishrani (Hauff i Vetter, 2010.). Danas se životinjske masti i njihovi derivati sve više koriste za razne industrijske namjene, a ne samo za pripremu hrane. Tako industrijski margarin ima sve veću primjenu, a izrađuje se od biljnih i animalnih masti u određenom omjeru. U budućnosti će oplemenjivanje animalne masti imati sve veći industrijski značaj. Hosseini i sur. (2016.) utvrđuju da životinjska mast ima višu termičku stabilnost od jestivih biljnih ulja s visokim udjelom polinezasićenih masnih kiselina, a nižu od ulja poput palminog oleina. Životinjske masti brzo podliježu nepoželjnim promjenama (enzimski i mikrobiološki procesi, kemijske reakcije) što rezultira njihovim kvarenjem. Tijekom skladištenja životinjskog masnog tkiva i njihove masti dolazi do odgovarajućih autolitičkih procesa što utječe na smanjenje njihove kvalitete. Ti procesi idu najčešće u pravcu oksidacije i hidrolitičke razgradnje. Hidroliza masti je razgradnja koja rezultira porastom kiselosti masti, raste udio slobodnih masnih kiselina. Oksidacijsko kvarenje masti i ulja predstavlja najčešći tip kvarenja, a nastaje djelovanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline. Čimbenici koji utječu na proces oksidacije (prooksidansi) su temperatura, svjetlo, sastav masnih kiselina, ioni metala, pigmenti, fosfolipidi, slobodne masne kiseline (Choe i Min, 2006.). Animalna mast je podložna kvarenju zbog niskog sadržaja tokoferola (7-27 mg/kg), koji je prirodni antioksidans (Hamilton, 1999.). Najčešća vrsta kvarenja (autooksidacijsko kvarenje) može nastupiti sporije ili brže što ovisi od sastava masti, uvjeta skladištenja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju ovu reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004.). Nastali produkti ovog kvarenja u vrlo malim udjelima daju neugodan miris čime narušavaju senzorska svojstva ulja i masti (Broadbent i Pike, 2003.). Rezultat oksidiranosti ulja i masti pripisuje se nastanku primarnih i sekundarnih produkata oksidacije (Gray, 1978; Rovellini, 1997.). Oksidacijska stabilnost (održivost) animalnih masti i biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Poznavanje održivosti je važno kako bi se moglo unaprijed utvrditi vrijeme za koje se masti mogu sačuvati od jače izražene oksidacije te za određivanje vremenskog roka njihove primjene. Stabilnost masti ovisi od vrste masti odnosno sastava masnih kiselina kao i od udjela sastojaka koji pokazuju antioksidacijsku aktivnost. Frega i sur. (1999.) utvrđuju da slobodne masne kiseline prisutne u masti, nastale hidrolitičkom

razgradnjom triglicerida, djeluju kao prooksidansi te ubrzavaju oksidacijsko kvarenje i kod većeg udjela smanjuju oksidacijsku stabilnost. Za određivanje oksidacijske stabilnosti primjenjuju se razne metode temeljene na ubrzanoj oksidaciji masti, a to su Oven test, AOM test i Rancimat test (Shahidi, 2005.; Suja, 2004.; Abramović, 2006.). Dodatkom antioksidanasa (tvari koje inhibiraju i usporavaju proces autooksidacije) može se poboljšati otpornost masti prema oksidacijskom kvarenju. Danas su poznati razni sintetski i prirodni antioksidansi koji se primjenjuju za stabilizaciju biljnih ulja i animalnih masti (Yanishlieva i Marinova, 2001.; Merrill, 2008.). Intenziviraju se istraživanja raznih biljnih materijala koji sadrže aktivne sastojke (fenolni spojevi) te pokazuju značajna antioksidacijska svojstva u uljima i mastima. Primjenjuju se različiti ekstrakti začinskih biljaka (ružmarina, zelenog čaja, nara, origana, kadulje i dr.) za zaštitu ulja i masti od oksidacijskog kvarenja (Pan, 2007.; Ahn, 2008.; Gramza, 2006.).

Cilj istraživanja ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka sintetskih (propil galat, butilhidroksianisol) i prirodnih antioksidanasa (ekstrakta ružmarina tip OxyLess CS i tip StabilEnhance, ekstrakta kadulje, alfa tokoferola, mješavine tokoferola) na promjenu oksidacijske stabilnosti domaćeg govedeg loja.

Materijal i metode

Kod ispitivanja utjecaja dodatka raznih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti koristit će se domaći govedi loj proizveden suhim postupkom topljenja. Istraživanje utjecaja dodatka antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti provedeno je dodatkom sintetskih antioksidanasa propil galata (PG) i butilhidroksianisola (BHA) te prirodnih antioksidanasa alfa tokoferola, mješavine tokoferola, ekstrakta kadulje, ekstrakta ružmarina (tip Oxy'Less® CS i tip StabilEnhance).

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

StabilEnhance je ekstrakt dobiven od listova ružmarina, koje ima botaničko ime *Romarinus officinalis* L., proizvođač firma Naturex, Francuska, udio karnosolne kiseline > 5%.

Ekstrakt kadulje proizveden je iz osušenih i usitnjenih listova kadulje, s dodatkom 65%-tnog

etanola provedena je ekstrakcija tijekom 96 sati. Nakon toga je uklonjeno otapalo u rotavaporu i dobiven ekstrakt.

Alfa tokoferol - proizvođač je DSM Nutritional Products Ltd, Švicarska.

Mješavina tokoferola ima sastav: alfa tokoferol 0-15%, beta tokoferol 5%, gama tokoferol 55-75% i delta tokoferol 20-30%, proizvođač je DSM Nutritional Products Ltd, Švicarska.

Propil galat (PG) je propilni ester galne kiseline koja je prirodni biljni fenolni spoj. To je umjetni antioksidans E310, u obliku praha sivo-bijele boje. Točka tališta je 146 do 150 °C, a preporučena količina doziranja je od 20 do 200 ppm. U ispitivanju je upotrijebljen u udjelu od 0,01% računato na masu uzorka govedeg loja. Proizvođač je firma Danisco, Danska.

Butilhidroksianisol (BHA) - proizvodi se kemijskom sintezom iz p-metoksifenola i izobutilena, komercijalno je dostupan kao bijele, voštane pahuljice topljive u mastima. Proizvođač je firma Danisco, Danska.

Kod ispitivanja oksidacijske stabilnosti govedeg loja prvo su analitički određeni osnovni parametri kvalitete: peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vode u masti, udio netopljivih nečistoća prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) primjenom standardnih metoda. Također su određeni parametri jodni broj i saponifikacijski broj koji ukazuju na identifikaciju ove masti.

Određivanje slobodnih masnih kiselina

Kiselost animalnih masti i biljnih ulja nastaje kao rezultat njihovog kvarenja. Tijekom procesa hidrolize triacilglicerola kod animalnih masti i biljnih ulja, u prisustvu vode i lipolitičkih enzima (lipaza), dolazi do porasta kiselosti, a izražena je kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina. Ovom vrstom kvarenja nastale slobodne masne kiseline određene su standardnom metodom (HRN EN ISO 660: 2010) koja se temelji na principu titracije s otopinom natrij-hidroksida $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/L}$. Rezultat analize se izražava kao udjel (%) slobodnih masnih kiselina (SMK) izračunat kao oleinska kiselina prema izrazu:

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

V = utrošak otopine natrij-hidroksida za titraciju uzorka (mL);
c = koncentracija otopine natrij-hidroksida za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$;
M = molekulska masa oleinske kiseline, $M = 282 \text{ g/mol}$;
m = masa uzorka masti za ispitivanje (g).

Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj (Pbr) je pokazatelj stupnja oksidacijskog kvarenja biljnih ulja i animalnih masti. Određivanje peroksidnog broja je jedna od najviše primjenjivanih metoda za ispitivanje primarnih produkata oksidacije ulja (hidroperoksidi, peroksidi). Peroksidni broj određen je standardnom metodom (HRN EN ISO 3960:2017). Rezultat je izražen kao mmol aktivnog kisika koji potječe iz nastalih peroksida prisutnih u 1 kg masti (mmol O_2/kg). Vrijednost peroksidnog broja (Pbr) izračunava se prema izrazu:

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

V_1 = volumen otopine natrij-tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utrošen za titraciju uzorka masti (mL);

V_0 = volumen otopine natrij-tiosulfata utrošen za titraciju slijepe probe (mL);

m = masa uzorka masti (g).

Određivanje količine vode

Udio vode i tvari hlapljivih na 105 °C u govedem loju određena je standardnom metodom HRN EN ISO 662. Metoda se temelji na isparavanju vode i hlapljivih tvari zagrijavanjem u sušioniku. Udio vlage izračunava se:

$$\% \text{ vlage i hlapljivih tvari} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) \cdot 100$$

m_0 – masa staklene čaše (g);

m_1 – masa staklene čaše i uzorka prije sušenja (g);

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

Određivanje količine netopivih nečistoća

Udio netopljivih nečistoća u govedem loju određen je standardnom metodom HRN EN ISO 663. Uzorak loja se tretira organskim otapalom petrol-eterom i otopina se filtrira kroz lijevak sa perforiranim dnom, uz ispiranje taloga istim otapalom. Zaostali talog je osušen do konstantne mase i izvagan. Udio netopivih nečistoća računa se prema formuli:

$$\% \text{ netopive nečistoće} = (m_2 - m_1 / m_0) \cdot 100$$

m_0 – masa uzorka (g);

m_1 – masa osušenog lijevka (g);

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

Određivanje jodnog broja

Jodni broj predstavlja onu količinu joda u postotcima koju može vezati adicijom na mast, ulje ili masna kiselina. Određivanje jodnog broja pro-

vedeno je metodom HRN EN ISO 3961. Princip svih metoda određivanja jodnog broja je da se na mast (ulje) djeluje viškom halogena u otopini, a nakon provedene reakcije adicije, neadirana količina halogena se retitrira otopinom natrijevog tiosulfata. Obzirom da se jod veže na dvostruke veze masnih kiselina, njegova vrijednost daje uvid u stupanj nezasićenosti ulja i masti. U tikvicu je odvagano 0,3 - 0,35 g masti i kao otapalo je dodan kloroform, nakon čega se dolije 25 mL jodnog monobromida. Smjesa je promućkana i ostavljena 30 minuta u tamnom prostoru. Na isti način provodi se i slijepa proba. Nakon završene adicije joda, dodano je 15 mL otopine kalijevog jodida i razrijeđeno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom. Titracija se provodi dokapavanjem 0,1 M otopine natrijevog tiosulfata uz otopinu škroba kao indikator. Jodni broj (IV) je izračunat prema izrazu:

$$IV = \frac{(a-b)}{c} \times 0,01269 \times 100 \text{ (g I}_2 \text{ / 100 g)}$$

gdje je:

a - mL 0,1 M otopine (Na₂S₂O₃) za titraciju slijepa probe;
b - mL 0,1 M otopine (Na₂S₂O₃) za titraciju uzorka;
c - masa ispitivanog uzorka (g).

Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj (SV) predstavlja broj miligrama kalijevog hidroksida koji je potreban za vezanje slobodnih i kao ester ili anhidrid vezanih masnih kiselina u 1 g masti (ulja). Određivanje saponifikacijskog broja provedeno je metodom HRN EN ISO 3657. U tikvicu je odvagano točno 2 g uzorka i dodano 25 mL 0,5 M otopine kalij hidroksida. Smjesa je zagrijavana 30 minuta na vodenoj kupelji. Nakon završetka saponifikacije, bistroj vrućoj otopini je dodano nekoliko kapi indikatora fenolftaleina, a višak lužine je titriran 0,5 M klorovodičnom kiselinom (HCl) do nestanka crvenog obojenja. Saponifikacijski broj je određen primjenom izraza:

$$SV = \frac{(a-b)}{Ok} \times 28,1 \text{ (kg KOH/g)}$$

gdje je:

a - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za slijepu probu;
b - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za uzorak;
Ok - odvaga uzorka (g);
 28,1 - broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,5 M otopine KOH.

Određivanje sastava masnih kiselina

Sastav masnih kiselina u govedem loju određen je tako da se prvo napravila priprema metil-

nih estera masnih kiselina koji su pogodni za analizu plinskom kromatografijom. 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 s promjerom od 0,25 mm i debljinom stacionarne faze 0,25 mikrona (Phenomenex, USA), injektor s 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 vodiča 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 govedeg loja

Kako kod biljnih ulja tako i animalnih masti poznavanje njihove održivosti ili oksidacijske stabilnosti važno je da bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ovi proizvodi mogu sačuvati od jače izraženog oksidacijskog kvarenja, bez značajnih promjena njihove kvalitete.

Test održivosti na 98 °C

U praksi često primjenjivan postupak za određivanje oksidacijske stabilnosti (održivosti) jestivih biljnih ulja i animalnih masti je test održivosti na 98 °C. Kod ovog testa održivosti uzorci ispitivanog govedeg loja se zagrijevaju u termostatu pri konstantnoj temperaturi 98 °C određeno vrijeme. Tijekom ispitivanja ubrzanim kvarenjem masti evidentiraju se promjene vrijednosti peroksidnog broja kao i promjene senzorskih svojstava masti uzrokovane oksidacijskim kvarenjem u određenim vremenskim razmaci-

ma (satima, danima). Rezultati ispitivanja oksidacijske stabilnosti govedeg loja primjenom ovog testa prikazuju se kao vrijednosti peroksidnog broja nakon određenog vremena provedbe testa. Istraživači koji se bave ovom problematikom ukazuju na dobru korelaciju rezultata dobivenih ovom metodom i AOM metodom (Swift test) i Schaal oven testom, kao i održivost masti pri sobnoj temperaturi (Rade i sur., 2001.). Dobiveni rezultati određivanja oksidacijske stabilnosti ovim testom daju nam približni podatak za procjenu stvarne stabilnosti (održivosti) ispitivane govede masti. Ustanovljeno je da jedan sat testa održivosti na 98 °C odgovara približno 10 do 15 dana čuvanja masti pri sobnoj temperaturi (Oštrić Matijašević i Turkulov, 1980.).

Rezultati i rasprava

Kvaliteta govedeg loja

Početne kemijske karakteristike svježeg govedeg loja: slobodne masne kiseline, peroksidni broj, udio vode, udio netopljivih nečistoća te saponifikacijski broj i jodni broj prikazane su u tablici 1.

Analitički određene i izračunate vrijednosti za osnovne parametre kvalitete govedeg loja slobodne masne kiseline (0,60%), peroksidni broj (0 mmol O₂/kg), udio vode (0,20%) i udio netopljivih nečistoća (0,50%) ukazuju na to da je mast dobre kvalitete jer su vrijednosti u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Izračunate vrijednosti za saponifikacijski broj i jodni broj podudaraju se s literaturnim podacima za govedji loj (Shahidi, 2005.).

Tablica 1. Početne kemijske karakteristike govedeg loja
Table 1 Initial chemical characteristics of beef tallow

PARAMETAR KVALITETE/QUALITY PARAMETER	
Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,0
SMK (% oleinske kiseline)	0,60
Voda (%)	0,20
Netopljive nečistoće (%)	0,50
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	200,51
Jodni broj (gJ ₂ /100g)	45,20

SMK - slobodne masne kiseline (% oleinske kiseline)/ free fatty acids
Pbr - peroksidni broj (mmol O₂/kg)/ peroxide number

Sastav masnih kiselina

U tablici 2 prikazan je sastav masnih kiselina govedeg loja. Najzastupljenija je mononezasićena oleinska masna kiselina (35,38%) te zasićene masne kiseline palmitinska (27,98%) i stearinska (25,01%), a udio polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) je vrlo nizak (3,04). Navedene vrijednosti sastava masnih kiselina govedeg loja odgovaraju literaturnim podacima (Rossell, 2001.; Laslo, 2009.).

Tablica 2. Sastav masnih kiselina (% od ukupne masti) govedeg loja

Table 2 Fatty acid composition (% of total fat) of beef tallow

MASNA KISELINA / FATTY ACID		% OD UKUPNE MASTI / % OF TOTAL FAT
Myristic acid	C14:0	4,11
Myristoleic acid	C14:1	0,55
Pentadecylic acid	C15:0	0,57
Palmitic acid	C16:0	27,98
Palmitoleic acid	C16:1	2,04
Margaric acid	C17:0	1,32
Stearic acid	C18:0	25,01
Oleic acid	C18:1	35,38
Linoleic acid	C18:2	3,04
SFA		58,99
MUFA		37,97
PUFA		3,04

SFA - zasićene masne kiseline/ saturated fatty acids

MUFA- mononezasićene masne kiseline/ monounsaturated fatty acids

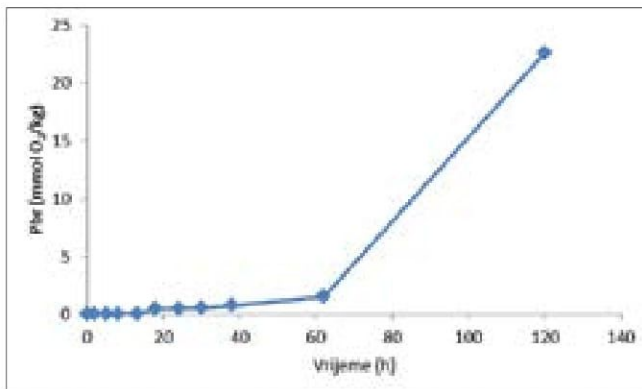
PUFA- polinezasićene masne kiseline/ polyunsaturated fatty acids

Oksidacijska stabilnost govedeg loja Test održivosti na 98 °C

Oksidacijsko kvarenje svježeg domaćeg govedeg loja izazvano metodom ubrzanog kvarenja utjecajem topline dovodi do stvaranja primarnih produkata oksidacije (hidroperoksidi, peroksidi), a izražavaju se preko vrijednosti peroksidnog broja (Pbr). Održivost ili oksidacijska stabilnost govedeg loja, s i bez dodatka antioksidansa ispitivana je testom održivosti na konstantnoj temperaturi 98 °C.

U tablici 3 i na slikama 1 i 2 prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti domaćeg govedeg loja. Na slici 1 vidljiva je promjena oksidacijske stabilnosti govedeg loja bez dodatka antioksidansa (kontrolni uzorak)

tijekom 120 sati provedbe testa održivosti na temperaturi 98 °C. Dobiveni rezultati pokazuju da je tijekom testa došlo do postepenog porasta vrijednosti peroksidnog broja (Pbr) te je nakon 120 sati testa dobiven peroksidni broj 22,63 mmol O₂/kg. Goveđi loj pokazuje visoku stabilnost prema oksidacijskom kvarenju do 62 sata provedbe testa, što se vidi iz niske vrijednosti peroksidnog broja (1,51 mmol O₂/kg), a daljnjim zagrijavanjem pri 98 °C dolazi do intenzivnog kvarenja što se očituje u porastu peroksidnog broja do 120-tog sata testa (22,63 mmol O₂/kg).



Grafikon 1. Oksidacijska stabilnost govedeg loja tijekom 120 sati testa održivosti

Graph 1 Oxidative stability of beef tallow during 120 hours of sustainability test

Primjenom ispitivanih prirodnih antioksidanasa u svrhu stabilizacije govedeg loja dobiveni su pozitivni rezultati te je loj efikasno zaštićen od oksidacijskog kvarenja.

Dodatkom prirodnog antioksidansa ekstrakta ružmarina tip Oxy Less CS (0,2%) postignuta je veća efikasnost zaštite, veža stabilnost tj. otpornost govedeg loja prema oksidacijskom kvarenju. Nakon 120 sati testa održivosti, dobivena vrijednost Pbr je najniža i iznosi 1,41 mmol O₂/kg u odnosu na druge ispitivane prirodne antioksidanse (Tablica 2). Također, korištenjem drugog tipa ekstrakta ružmarina (StabilEnhance) udjela 0,2%, ostvarena je odlična stabilizacija govedeg loja, nakon završetka testa održivosti dobivena je vrijednost Pbr 1,50 mmol O₂/kg.

Korištenjem mješavine tokoferola u udjelu 0,1%, ostvarena je značajna zaštita govedeg loja od oksidacijskog kvarenja, na kraju testa vrijednost Pbr je bila 7,08 mmol O₂/kg. Kod ovog prirodnog antioksidansa dominira oblik gama tokoferola koji ima veću antioksidacijsku aktivnost u odnosu na alfa i beta oblik te je zaslužan za dobru stabilizaciju govedeg loja.

Dodatkom antioksidansa alfa tokoferola (0,1%) postignuta je slabija zaštita govedeg loja od oksidacijskog kvarenja u odnosu na mješavinu tokoferola. Razlog tome je taj što ovaj oblik tokoferola ima manje antioksidacijsko djelovanje u odnosu na druge izomerne oblike tokoferola. Nakon provedbe testa dobivena je duplo veća vrijednost Pbr (15,84 mmol O₂/kg) u odnosu na mješavinu tokoferola.

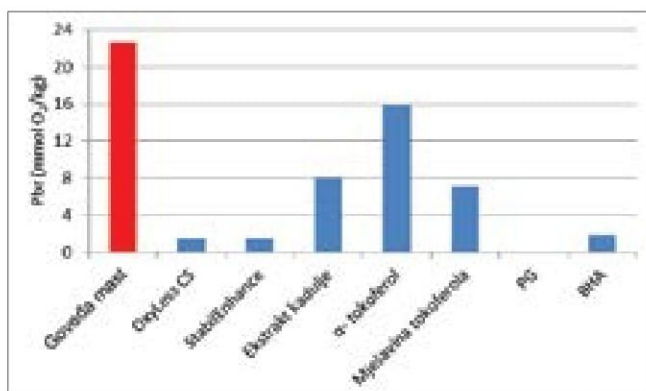
Prirodni antioksidans ekstrakt kadulje dodan u udjelu 0,2%, manje je efikasno zaštitio goveđi loj od oksidacijskog kvarenja u odnosu na mješavinu tokoferola, nakon 120 sati testa održivosti vrijednost Pbr je iznosila 8,14 mmol O₂/kg.

Tablica 3. Oksidacijska stabilnost govedeg loja sa i bez dodanog antioksidansa određena testom održivosti na 98 °C tijekom 120 sati praćena peroksidnim brojem.

Table 3 Oxidative stability of beef tallow with and without added antioxidant determined by the sustainability test at 98 °C during 120 hours follow of peroxide values.

UZORAK/ SAMPLE	UDIO (%)	PEROKSIDNI BROJ/ PEROXIDE NUMBER (MMOL O ₂ /KG)										
		0 (SAT)	2	5	8	13	18	24	30	38	62	120 (SAT)
Goveđa mast (kontrolni uzorak)	---	0	0	0	0	0,45	0,50	0,52	0,73	1,51	22,63	
Ekstrakt ružmarina (Oxy Less CS)	0,2	0	0	0	0	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	1,41	
Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance)	0,2	0	0	0	0	0,23	0,25	0,25	0,47	0,47	1,50	
Alfa tokoferol	0,1	0	0	0,25	0,91	1,81	1,97	3,76	5,32	8,83	15,84	
Mješavina tokoferola	0,1	0	0	0	0	0	0	0,48	1,36	1,97	7,08	
Ekstrakt kadulje	0,2	0	0	0,25	0,26	0,23	0,26	0,25	0,25	0,50	8,14	
Propil galat	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
BHA	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,23	1,87	

Dodatkom sintetskih antioksidanasa propil galata (PG) i butilhidroksianisola (BHA) u udjelu 0,01% došlo je do značajne zaštite govedeg loja prema oksidacijskom kvarenju (Slika 2., Tablica 3.). Najveća efikasnost zaštite govedeg loja od oksidacije, u odnosu na ispitivane antioksidanse, dobivena je primjenom propil galata. Nakon 120 sati testa održivosti vrijednost Pbr je bila najniža (0 mmol O₂/kg). Također, primjenom antioksidansa BHA postignuta je odlična zaštita govedeg loja, Pbr je iznosio nakon testa 1,87 mmol O₂/kg.



Grafikon 2. Utjecaj antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost govedeg loja nakon 120 sati testa održivosti
Graph 2 Influence of antioxidants on the oxidative stability of beef tallow after 120 hours of sustainability test.

ZAKLJUČAK

Analički je utvrđeno da je goveđi loj proizveden suhim postupkom dobre kvalitete, osnovni parametri kvalitete peroksidni broj i slobodne masne kiseline su u skladu s Pravilnikom. Dodatkom ispitivanih prirodnih i sintetskih antioksidanasa, povećana je stabilnost odnosno održivost govedeg loja prema oksidacijskom kvarenju. Od prirodnih antioksidanasa ekstrakti ružmarina tip Oxy Less CS i tip StabilEnhance postigli su veću efikasnost zaštite govedeg loja od oksidacijskog kvarenja, nakon testa održivosti dobivena je niža vrijednost peroksidnog broja u odnosu na druge ispitivane prirodne antioksidanse. Mješavina tokoferola pokazuje veću stabilizaciju i zaštitu govedeg loja od oksidacijskog kvarenja, zbog većeg udjela gama tokoferola, u odnosu na dodatak čistog alfa tokoferola. Korištenjem ekstrakta kadulje ostvarena je malo manja stabilizacija loja u odnosu na mješavinu tokoferola. Primjena sintetskih antioksidanasa propil galata i butilhidroksianisola pokazala se vrlo učinkovita kod stabilizacije govedeg loja, uspješno su povećali otpornost prema oksidaciji pri čemu veće antioksidacijsko djelovanje pokazuje propil galat.

Literatura

- [1] **Abramović, H., H. Abram (2006):** Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Acta agriculturae Slovenica* 87 (2), 255-261.
- [2] **Ahn, J-H., Y-P. Kim, E-M. Seo, Y-K. Choi, H-S. Kim (2008):** Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering* 84, 327-334.
- [3] **Broadbent, C.J., O.A. Pike (2003):** Oil stability indeks correlated with sensory determination of oxidative stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80, 59-63.
- [4] **Choe, E., D.B. Min (2006):** Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.* 5, 169-186.
- [5] **Čorbo, S. (2008):** Tehnologija ulja i masti. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Universitet u Sarajevu, 191-205.
- [6] **Dimić, E., J. Turkulov (2000):** Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [7] **Frega, N., M. Mozzon, G. Lercker (1999):** Effect of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 76 (3), 325-329.
- [8] **Gramza, A., S. Khokhar, S. Yoko, A. Gliszczynska-Swiglo, M. Hes, J. Korczak (2006):** Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108, 351-362.
- [9] **Gray, J.I. (1978):** Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society* 55, 539-546.

- [10] **Grompone, M.A. (1989):** Physicochemical Properties of Fractionated Beef Tallows. *Journal of the American Oil Chemists Society* 66 (2), 253-255.
- [11] **Gunstone, F. D. (2004):** *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*, Blackwell Publishing, Oxford.
- [12] **Gunstone, F. D. (1996):** *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, Springer Science+Business Media, Dordrecht.
- [13] **Hamilton, R., J. B. Rossell (1999):** *Oils and Fats Handbook*, vol. 1: *Vegetable Oils and Fats*, Leatherhead Food RA Publishing, Leatherhead, Surrey, U.K., pp. 1-8.
- [14] **Hauff, S., W. Vetter (2010):** Creation and evaluation of a two-dimensional contour plot of fatty acid methyl esters after off-line coupling of reversed-phase HPLC and GC/EI-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 2695-2707.
- [15] **Hosseini, H., M. Ghorbani, N. Meshginfar, A.S. Mahoonak (2016):** A Review on Frying: Procedure, Fat, Deterioration Progress and Health Hazards. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 93, 445-466.
- [16] **Laslo, C., F. Pop (2009):** The study of chemical composition for animal fats during storage. *Carpathian Journal of Food Science and Technology* 1 (2), 1-10.
- [17] **Yanishlieva, Nedyalka V., Marinova, M. Emma (2001):** Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103, 752-767.
- [18] **Martin-Polville, M., G. Marquez-Ruiz, M.C. Dobarganes (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.
- [19] **Merrill, L.I., O.A. Pike, L.V. Ogden (2008):** Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85, 771-776.
- [20] **Oštrić-Matijašević, B., J. Turkulov (1980):** *Tehnologija ulja i masti*, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [21] **Pan, Y., Zhang, X., Wang, H., Liang, Y., Zhu, J., Li, H., Zhang, Z., Q. Wu (2007):** Antioxidant potential of ethanolic extract of *Polygonum cuspidatum* and application in peanut oil. *Food Chemistry* 105, 1518-1524.
- [22] **Pravilnik o jestivim uljima i mastima, Narodne novine 41/12., 2012.**
- [23] **Rade, D., Ž. Mokrović, D. Štrucelj (2001):** *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*, Zagreb, 2001.
- [24] **Rossell, B. (2001):** *Animal Carcass Fats*, vol. 2, *Oils and Fats Series*, Leatherhead Publishing, Leatherhead, U.K.
- [25] **Rovellini, P., N. Cortesi, E. Fedeli (1997):** Ossidazioni dei lipidi. Nota 1. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 74, 181-189.
- [26] **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, 161-574.
- [27] **Suja, K.P., J.T. Abraham, S.N. Thamizh, A. Jayalekshmy, C. Arumughan (2004):** Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry* 84, 393-400.

Dostavljeno: 3.2.2019.

Prihvaćeno: 11.2.2019.

IFFA

**4. - 9.5.2019
messe frankfurt**

Almi

**Posjetite nas: HALLE 12.1 STAND C41
Visit us: HALLE 12.1 STAND C41**

Influence of antioxidants on oxidative stability of beef tallow

Abstract

Fats are contained in the majority of foods that are consumed daily. Beef tallow is one of the most complex fats found in nature. Tallow is subject to oxidation during the production, storage and heat treatment. This study researched the effect of natural antioxidants (rosemary extract type Oxy'Less CS and type StabilEnhance, sage extract, alpha tocopherol, mixture tocopherol) and synthetic antioxidants (PG, BHA) on the oxidative stability of beef tallow. The oxidative stability of beef tallow, with and without added antioxidant, was evaluated using the sustainability test at 98 °C. The results are expressed as peroxide value (mmol O₂/kg) obtained after storing the sample for a certain period of time at the temperature of 98°C. The results showed that applied antioxidants successfully stabilized the beef tallow. Among natural antioxidants, rosemary extract type Oxy'Less CS showed a higher antioxidant activity in beef tallow. In comparison with other tested antioxidants, it achieved greater efficiency in protecting the beef tallow from oxidation. Synthetic antioxidants propyl galate and butylhydroxyanisole successfully increased the stability of beef tallow, whereby propyl galate showed a higher antioxidant activity.

Key words: beef tallow, oxidative stability, antioxidants, sustainability test

Einfluss von Antioxidantien auf die oxidative Stabilität von Rindertalg

Zusammenfassung

Fette sind Bestandteil der meisten Lebensmittel, die täglich konsumiert werden. Rindertalg ist eines der komplexesten Fette in der Natur. Talg oxidiert während der Herstellung, Lagerung und Wärmebehandlung. In dieser Arbeit wurde die Wirkung natürlicher Antioxidantien (Rosmarinextrakt vom Typ Oxy'Less CS und Typ StabilEnhance, Salbei-Extrakt, Alpha-Tocopherol, Tocopherol-Gemisch) und synthetischer Antioxidantien (PG, BHA) auf die oxidative Stabilität von Rindertalg untersucht. Die oxidative Stabilität von Rindertalg mit und ohne Zusatz von Antioxidationsmitteln wurde unter Verwendung des Nachhaltigkeitstests bei 98°C geprüft. Die Ergebnisse wurden als Peroxidzahlwert (mmol O₂/kg) ausgewiesen, nachdem die Probe einen bestimmten Zeitraum bei einer Temperatur von 98°C gehalten wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass die eingesetzten Antioxidantien den Rindertalg erfolgreich stabilisieren. Von den natürlichen Antioxidantien weist der Rosmarinextrakt vom Typ Oxy'Less CS eine höhere antioxidative Aktivität im Rindertalg auf. Im Vergleich zu anderen getesteten Antioxidantien, konnte er den Rindertalg effizienter vor der Oxidation schützen. Synthetische Antioxidationsmittel Propylgallat und Butylhydroxyanisol konnten die Stabilität von Rindertalg erfolgreich erhöhen, wobei Propylgallat eine höhere antioxidative Aktivität aufweist.

Schlüsselwörter: Rindertalg, oxidative Stabilität, Antioxidantien, Nachhaltigkeitstest

Impatto dell'aggiunta di antiossidanti sulla stabilità ossidativa del sego

Riassunto

I grassi fanno parte della gran parte dei cibi che consumiamo quotidianamente. Il grasso bovino, o sego, è uno dei grassi più complessi in natura. Il sego è soggetto a deterioramento ossidativo durante la produzione, l'immagazzinamento e il trattamento termico. In questo studio è stato esaminato l'impatto dell'aggiunta di antiossidanti naturali (estratto di rosmarino tipo Oxy'Less CS, tipo StabilEnhance,

estratto di salvia, alfa tocoferoli, mix di tocoferoli) e di antiossidanti di sintesi (PG, BHA) sulla stabilità ossidativa del sego. La stabilità ossidativa del sego, con o senza l'aggiunta di antiossidante, è stata esaminata mediante l'applicazione del test di sostenibilità a 98 °C. I risultati del test sono stati illustrati come valore del numero di perossido (mmol O₂/kg) dopo un certo tempo in cui il campione è stato tenuto alla temperatura di 98 °C. I risultati dello studio mostrano che l'uso di antiossidanti stabilizza efficacemente il grasso bovino. Tra quelli naturali, la maggior attività antiossidante sul grasso bovino è stata evidenziata dall'estratto di rosmarino tipo Oxy'Less CS che s'è dimostrato più efficace nella protezione del sego dall'ossidazione rispetto agli altri antiossidanti naturali testati. Gli antiossidanti di sintesi, come il propil-gallato e il butilidrossianisolo, hanno efficacemente aumentato la stabilità ossidativa del sego, con una prevalenza in questo senso del propil-gallato.

Parole chiave: sego (grasso bovino), stabilità ossidativa, antiossidanti, test di sostenibilità

La influencia de los antioxidantes añadidos sobre la estabilidad oxidativa de la grasa de res

Resumen

Las grasas forman parte de la mayoría de los alimentos consumidos diariamente. La grasa de res es una de las grasas más complejas en la naturaleza. La grasa está sujeta al deterioro oxidativo durante la producción, almacenamiento y el tratamiento térmico. En este trabajo fue investigada la influencia de la adición de los antioxidantes naturales (el extracto de romero tipo Oxy'Less CS, el tipo StabilEnhance, el extracto de salvia, el alfa-tocoferol, la mezcla de tocoferol) y de los antioxidantes sintéticos (PG, BHA) sobre el cambio de la estabilidad oxidativa de la grasa de res. La estabilidad oxidativa de la grasa de res, con y sin antioxidantes, fue analizada por la prueba de sostenibilidad a los 98 °C. Los resultados de la prueba fueron expresados por el número de peróxido (mmol O₂/kg) después de mantener las muestras a los 98 °C por cierto período de tiempo. Los resultados de la investigación muestran que los antioxidantes aplicados estabilizan satisfactoriamente la grasa de res. Entre los antioxidantes naturales, la mayor actividad antioxidante en la grasa de res tiene el extracto de romero tipo Oxy'Less CS. Alcanzó mayor eficiencia de protección de la grasa de res de la oxidación, en comparación con otros antioxidantes naturales probados. Los antioxidantes sintéticos el galato de propilo y el hidroxibutilanisol aumentaron la estabilidad de la grasa de res y el galato de propilo mostró mayor actividad antioxidante.

Palabras claves: grasa de res, estabilidad oxidativa, antioxidantes, prueba de sostenibilidad



TUTTOFOOD
MILANO WORLD FOOD EXHIBITION

6-9 MAY, 2019
MILAN, ITALY