

Ispitivanje oksidativne stabilnosti hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa pri povišenoj temperaturi

Ranko S. Romanić, Snežana Z. Kravić

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, Srbija

Izvod

U ovom radu ispitana je oksidativna stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa primenom Schaal–Oven testa, pri povišenoj temperaturi (63 ± 2 °C). Istovremeno su ispitani i uzorci hladno presovanog i rafinisanog ulja suncokreta, linolnog tipa. Stepenn nastalih oksidativnih promena ispitivanih uzoraka sagledan je na bazi promena sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije u periodu do 14 dana. Kod hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa utvrđen je najmanji porast oksidativne vrednosti, od 3,97 do 58,68 nakon 14 dana pri povišenoj temperaturi, u odsustvu svetlosti. Kod ovog ulja, stepen konjugacije u konjugovane diene je bio 2,73, a u konjugovane triene 1,53. Dobijeni rezultati ukazuju na znatno bolju ($R^2 \geq 0,99$) oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa u odnosu na hladno presovano i rafinisano ulje suncokreta, linolnog tipa.

Ključne reči: visokooleinski suncokret, hladno presovano ulje, oksidativna stabilnost.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Suncokretovo ulje se, u najvećoj meri proizvodi i plasira kao rafinisano, a u poslednje vreme i kao jestivo nerafinisano, odnosno hladno presovano ulje. Za hladno presovana ulja su karakteristična specifična sensoriska svojstva, pre svega miris i ukus na izvornu sirovinu, po čemu se u potpunosti razlikuju od rafiniranih ulja. Asortiman i obim proizvodnje hladno presovanih ulja, kako u Republici Srbiji, tako i u okruženju je, već nekoliko godina, u stalnom porastu [1,2].

Kod suncokreta „standardnog“, linolnog tipa u sastavu masnih kiselina ulja preovladava linolna kiselina (oko 65%), a u ukupnim tokoferolima, alfa-tokoferol (preko 95%). Iako, zbog svog sastava ovo ulje ima veoma visoku nutritivnu vrednost, izuzetno je osetljivo na oksidativne procese i ima malu oksidativnu stabilnost [1,3]. U cilju povećanja oksidativne stabilnosti stalna su nastojanja oplemenjivača da stvore hibride sa izmenjenim sastavom masnih kiselina, kod kojih prema usvojenim kriterijumima udeo oleinske kiseline treba da bude veći od 80% [2,4,5]. Osim modifikacije sastava masnih kiselina, poslednjih godina nastojanja oplemenjivača usmerena su i u pravcu stvaranja hibrida suncokreta sa izmenjenim sastavom tokoferola, odnosno većim udelom beta-, gama- i delta-tokoferola [6,7].

Dosadašnja istraživanja su uglavnom bila zasnovana na ispitivanjima oksidativne stabilnosti ulja, najčešće sa visokim sadržajem polinezasićenih masnih kiselina, u prisustvu prirodnih ili sintetičkih antioksidanasa [8], na

NAUČNI RAD

UDK 665.347.8:665.662/.663:66

Hem. Ind. 71 (2) 175–182 (2017)

ispitivanjima oksidativne stabilnosti pri višim temperaturama (100–150 °C) [9], odnosno pri uslovima prženja hrane [10], kao i na ispitivanjima oksidativne stabilnosti raznih vrsta ulja, uključujući i ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline, i to uglavnom maslinovo [11,12].

Imajući u vidu navedene razloge, cilj ovog rada je da se na bazi promena sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije pri povišenim temperaturama u periodu do 14 dana, sagleda oksidativna stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa. Radi poređenja, paralelno su u istim uslovima ispitane oksidativne karakteristike ulja suncokreta linolnog tipa, i to hladno presovanog i rafinisanog.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

U cilju sagledavanja oksidativnih promena ulja suncokreta pri povišenoj temperaturi (63 ± 2 °C) u periodu do 14 dana bez prisustva svetlosti, ispitani su sledeći uzorci: hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa (HPUS-VO), hladno presovano ulje suncokreta linolnog tipa (HPUS-L) i rafinisano ulje suncokreta linolnog tipa (RUS-L).

Hladno presovana ulja suncokreta visokooleinskog i linolnog tipa dobijena su presovanjem semena hibrida NS-Olivko, odnosno semena domaćih hibrida linolnog tipa iz konvencionalne proizvodnje. Očišćeno seme bez prethodnog ljuštenja, sa sadržajem vlage 8,5%, presovano je pomoću laboratorijske pužne prese „Komet“ („IBG Monforts & Reiners“, Nemačka). Temperatura izlaznog ulja kretala se u intervalu 40–44 °C. Uzorci hladno presovanih ulja za ispitivanja, uzeti su nakon 72 sata odležavanja pri sobnoj temperaturi radi sedimen-

Preписка: R.S. Romanić, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: rankor@uns.ac.rs

Rad primljen: 1. mart, 2016

Rad prihvaćen: 23. maj, 2016

<https://doi.org/10.2298/HEMIND160301022R>

tacije taloga, dekantiranja i filtracije ulja kroz kvalitativni, naborani laboratorijski filter papir. Rafinirano ulje suncokreta je proizvedeno u Fabrici ulja „Banat“ Nova Crnja, Srbija uz primenu postupka fizičke rafinacije, a za ispitivanja je uzeto neposredno nakon proizvodnje.

Metode

Sastav masnih kiselina ispitanih uzoraka ulja suncokreta, određen je primenom metodologije gasne hromatografije–masene spektrometrije (GC–MS) [13], pomoću gasnog hromatografa HP 5890 („Hewlett Packard“, USA) sa masenim detektorom HP 5971A („Hewlett Packard“, USA). Za razdvajanje pripremljenih metilestara masnih kiselina [14], korišćena je kapilarna kolona SP-2560 („Supelco“, USA) dužine 100 m i unutrašnjeg prečnika 0,25 mm, od materijala „Fused Silica“, debljine filma stacionarne tečne faze 0,20 μm, sa hemijski nevezanom fazom visoke polarnosti, *bis*-cijanopropil-polisiloksanom. Za GC–MS analizu korišćena je zapremina uzorka od 1 μl pri čemu je odnos razdeljivanja iznosio 1:40. Kao gas nosač korišćen je helijum, protok je iznosio 0,58 cm³ min⁻¹. Maseni spektri su snimani SCAN tehnikom, u intervalu *m/z* 40–400 a.m.u. Temperatura masenog spektrometra iznosila je 180 °C, a temperatura injektora 230 °C. Analize su izvedene primenom definisanog temperaturnog programa: početna temperatura kolone 100 °C (5 min), porast temperature brzinom 6 °C min⁻¹ do krajnje temperature 240 °C (20 min). Za kvantitativno određivanje metilestara masnih kiselina primenjena je metoda 100%, odnosno relativni procentualni udeli pojedinih metilestara (*m_i*) su računati na osnovu jednačine (1):

$$m_i (\text{mas.}\%) = \frac{100A_i}{\sum A} \quad (1)$$

gde je: *A_i* – površina zahvaćena pikom metilestra masne kiseline u *i* uzorku.

Za ispitivanje oksidativne stabilnosti ulja suncokreta primenjen je Schaal–Oven test u sušnici pri temperaturi 63±2 °C u odsustvu svetlosti [15]. Promene sadržaja primarnih i sekundarnih produkata oksidacije – oksidativne promene u uzorcima ulja praćene su na bazi promena peroksidnog broja (PV) i anisidinskog broja (*p*-AnV), kao i na bazi promena vrednosti specifičnih apsorbanacija pri talasnim dužinama 232 nm (*A*₂₃₂) i 270 nm (*A*₂₇₀). Ispitivanja su sprovedena u definisanim vremenskim intervalima, i to od: 0, 2, 4, 7, 9, 11 i 14 dana, odnosno u periodu do ukupno 14 dana.

Za određivanje navedenih pokazatelja primenjene su standardne metode ispitivanja. Za određivanje peroksidnog broja korišćena je metoda zasnovana na principu jodometrijske titracije [16]. Anisidinski broj i specifične apsorbanacije određivani su spektrofotometrijskim merenjima u UV oblasti spektra. Prilikom određivanja anisidinskog broja merene su apsorbanacije ras-

tvora ulja u *n*-heksanu pri talasnoj dužini 350 nm, nakon reakcije sekundarnih produkata oksidacije sa *p*-anisidinom u trajanju 10 min [17]. U cilju određivanja specifičnih apsorbanacija nakon rastvaranja dela uzorka u *n*-heksanu apsorbanacije rastvora su merene pri talasnim dužinama 232 i 270 nm [18]. Za ispitivanja su korišćene hemikalije i reagensi analitičke (p.a.) čistoće, proizvođača „J.T. Baker“, Holandija.

Oksidativna vrednost (OV) ulja je dobijena računski na bazi vrednosti peroksidnog i anisidinskog broja, pomoću jednačine (2) [15].

$$OV = 2PV + p\text{-AnV} \quad (2)$$

Na bazi promena specifičnih apsorbanacija, pri talasnim dužinama 232 i 270 nm, određen je stepen konjugacije u konjugovane diene, odnosno u konjugovane triene. Stepene konjugacije dobijen je računski, u odnosu na početne vrednosti specifičnih apsorbanacija (*A*_{0,*x*}) korišćenjem jednačine (3) [19]:

$$\text{Stepen konjugacije (\%)} = \frac{A_x - A_{0,x}}{A_{0,x}} \quad (3)$$

gde je: *x* – talasna dužina, 232 nm, odnosno 270 nm.

Statistička obrada rezultata

Rezultati ispitivanja predstavljaju srednju vrednost dva ponavljanja, a prikazani su tabelarno i grafički. Promene oksidativne vrednosti u periodu do 14 dana u funkciji vrednosti peroksidnog, odnosno anisidinskog broja prikazane su lineranim 3D zavisnostima opšteg oblika: *z* = *ax* + *by* + *c*. Promene stepena konjugacije u periodu do 14 dana prikazane su lineranim zavisnostima opšteg oblika: *y* = *ax* + *b*. Validnost dobijenih zavisnosti potvrđena je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (*R*²). Za statističku obradu rezultata, prikazivanje navedenih zavisnosti i izračunavanje koeficijenata *a*, *b*, *c* i *R*², korišćeni su softverski paketi MS Office Excel 2010 i Statistica StatSoft 9.0.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sastav masnih kiselina

U tabeli 1 dat je sastav pripremljenih metilestara masnih kiselina ispitanih uzoraka ulja suncokreta.

Kod uzorka ulja HPUS-VO, dobijeni rezultati evidentno ukazuju na visok procentualni udeo oleinske kiseline (C18:1) koji iznosi 79,09%, što je 2,9 puta više u odnosu na ulja semena suncokreta linolnog tipa kao što su HPUS-L i RUS-L, kod kojih udeo oleinske masne kiseline iznosi 27,07 i 27,18%. Na osnovu procentualnog udela oleinske kiseline HPUS-VO se može svrstati u kategoriju ulja suncokreta visokooleinskog („high-oleic“) tipa, sa udelom oleinske kiseline ≥75% [20,21].

Kod svih uzoraka jasno se uočava i veoma značajna korelacija (*r* = 0,995) između procentualnog udela ole-

Tabela 1. Sastav masnih kiselina ispitanih uzoraka ulja suncokreta; HPUS-VO – hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa; HPUS-L – hladno presovano ulje suncokreta linolnog tipa; RUS-L – rafinisano ulje suncokreta linolnog tipa
Table 1. Fatty acid composition of investigated sunflower oil samples

Masna kiselina	Udeo, mas.%		
	HPUS-VO	HPUS-L	RUS-L
C16:0	4,80	5,96	6,43
C18:0	1,52	3,93	3,00
C18:1	79,09	27,07	27,18
C18:2	14,26	62,73	62,95
C20:0	u tragovima	0,21	0,42
Ostalo	0,33	0,10	0,02
Σ C16:0 + C18:0	6,32	9,89	9,43
Σ C18:1 + C18:2	93,35	89,80	90,13

inske i linolne masne kiseline, tj. pri većem udelu oleinske, manji je udeo linolne kiseline u ulju i obrnuto. Iako je udeo nezasićenih masnih kiselina oleinske i linolne (Σ C18:1 + C18:2) na skoro istom nivou 89,80–93,35% kod oba tipa ulja, treba istaći da je kod visokooleinskog tipa došlo do smanjenja udela dominantnih zasićenih masnih kiselina - palmitinske i stearinske (Σ C16:0 + C18:0). Zbir udela palmitinske i stearinske kiseline kod HPUS-VO je 6,32%, dok je kod ulja suncokreta linolnog tipa 9,89 (HPUS-L) i 9,43% (RUS-L). Prema literaturnim podacima, novostvorene kombinacije mutiranih linija suncokreta sa modifikovanim sastavom viših masnih kiselina, rezultat su indukovanih mutacija potpomognutih jonizujućim i radioaktivnim zračenjem, kao i tretiranjem semena hemijskim mutagenim agensima [4,5].

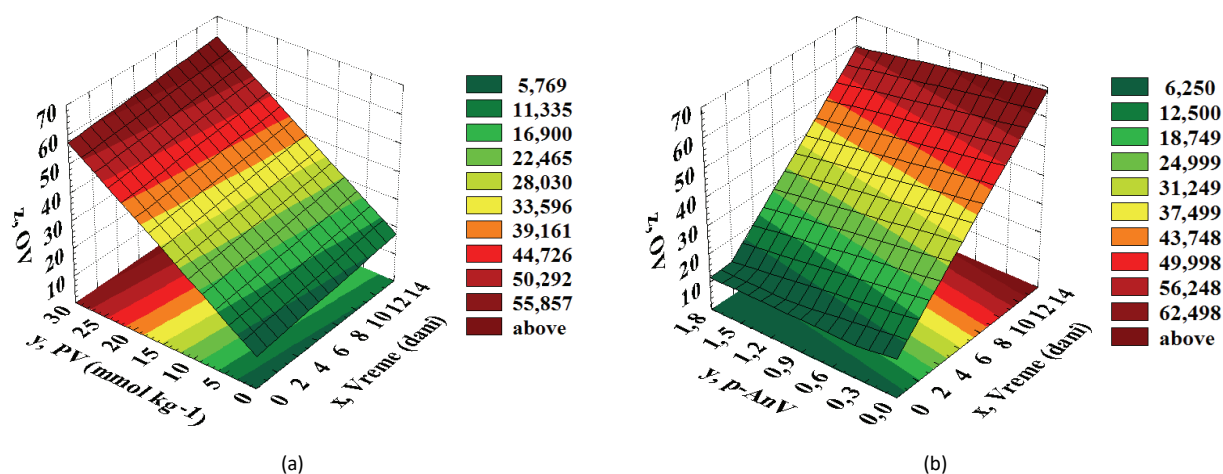
Promene oksidativne vrednosti

Na slikama 1–3 prikazane su linearne 3D zavisnosti oksidativne vrednosti (OV) od vrednosti peroksidnog (PV) i anisidinskog broja (p-AnV), odnosno od sadržaja

nastalih primarnih i sekundarnih produkata oksidacije, u periodu do 14 dana pri temperaturi 63 ± 2 °C.

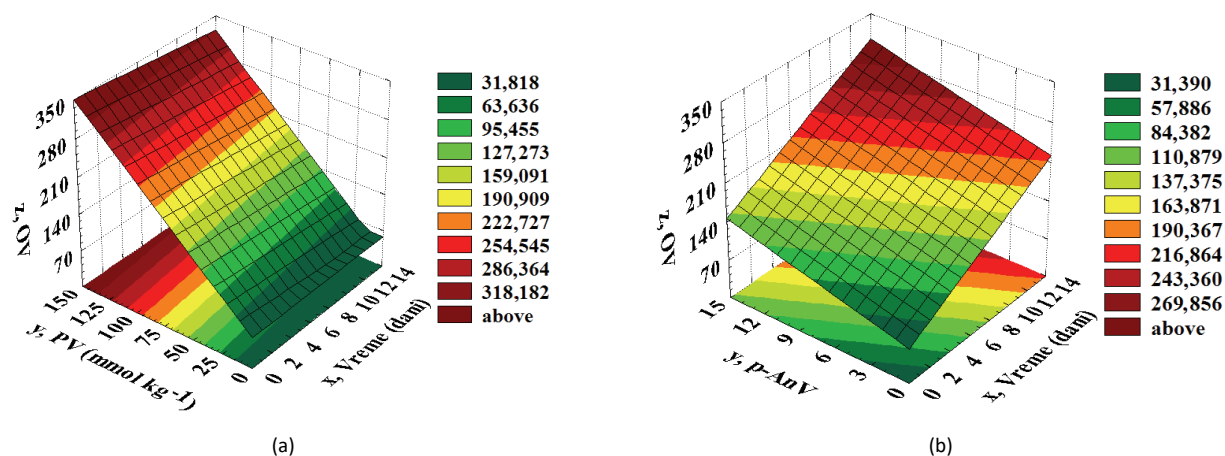
U tabeli 2 date su vrednosti koeficijenata a , b i c u jednačinama linearnih 3D zavisnosti ($z = ax + by + c$) oksidativne vrednosti (OV) od vrednosti peroksidnog (PV), odnosno anisidinskog broja (p-AnV) ulja suncokreta, u periodu do 14 dana pri temperaturi 63 ± 2 °C.

Kod uzorka HPUS-VO u periodu do 14 dana došlo je do porasta peroksidnog broja od polaznih 1,95 do 28,67 mmol kg^{-1} , četrnaestog dana, što je povećanje od 14,7 puta. U uzorcima HPUS-L i RUS-L u istom periodu i pri istim uslovima, vrednosti peroksidnog broja porasle su, respektivno od polaznih 3,64 do 137,51 mmol kg^{-1} (povećanje 37,8 puta), odnosno od 0,15 do 199,28 mmol kg^{-1} (povećanje više od 1000 puta). Kod uzorka RUS-L, pored toga što se radi o ulju suncokreta linolnog tipa u kome udeo linolne masne kiseline (C18:2) iznosi 62,95%, ekstremno povećanje peroksidnog broja pri povišenoj temperaturi (63 ± 2 °C), može se objasniti činjenicom da je kod rafinisanih ulja suncokreta neposredno nakon proizvodnje (rafinacije) vrednost perok-

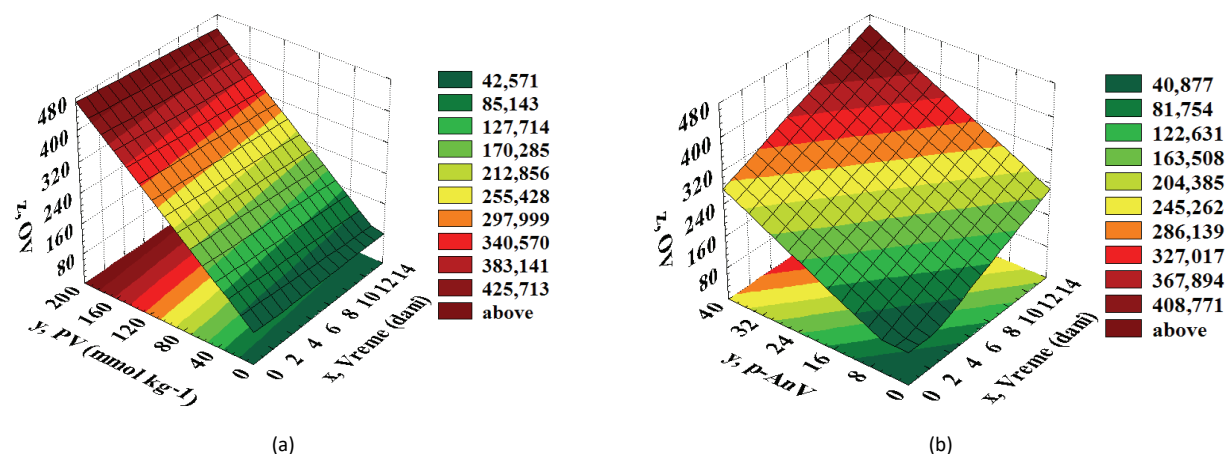


Slika 1. Linearne 3D zavisnosti ($z = ax + by + c$) oksidativne vrednosti hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa (HPUS-VO) od vrednosti peroksidnog broja i vremena (a) i vrednosti anisidinskog broja i vremena (b).

Figure 1. Linear depending 3D ($z = ax + by + c$) equations of oxidative value of cold pressed high-oleic sunflower oil (HPUS-VO) on peroxide value and time (a) and anisidine value and time (b).



Slika 2. Linearne 3D zavisnosti ($z = ax + by + c$) oksidativne vrednosti hladno presovanog ulja suncokreta linolnog tipa (HPUS-L) od vrednosti peroksidnog broja i vremena (a) i vrednosti anisidinskog broja i vremena (b).
Figure 2. Linear depending 3D ($z = ax + by + c$) equations of oxidative value of cold pressed linoleic sunflower oil (HPUS-L) on peroxide value and time (a) and anisidine value and time (b).



Slika 3. Linearne 3D zavisnosti ($z = ax + by + c$) oksidativne vrednosti rafinisanog ulja suncokreta linolnog tipa (RUS-L) od vrednosti peroksidnog broja i vremena (a) i vrednosti anisidinskog broja i vremena (b).
Figure 3. Linear depending 3D ($z = ax + by + c$) equations of oxidative value of refined linoleic sunflower oil (RUS-L) on peroxide value and time (a) and anisidine value and time (b).

Tabela 2. Vrednosti koeficijenata a , b i c u jednačinama linearnih 3D zavisnosti ($z = ax + by + c$) oksidativne vrednosti ulja suncokreta od: a) peroksidnog broja i vremena i b) anisidinskog broja i vremena; z – oksidativna vrednost (OV); x – vreme (dani); y – peroksidni broj (PV), mmol kg^{-1} , odnosno anisidinski broj (p-AnV); HPUS-VO – hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa; HPUS-L – hladno presovano ulje suncokreta linolnog tipa; RUS-L – rafinisano ulje suncokreta linolnog tipa

Table 2. The values of a , b and c coefficients in linear depending 3D ($z = ax + by + c$) equations of oxidative value of sunflower oil on: a) peroxide value and time and b) anisidine value and time

Slučaj	Koeficijent	HPUS-VO	HPUS-L	RUS-L
a)	a	0,470	-2,380	-2,224
	b	1,821	2,349	2,311
	c	0,204	-0,875	6,016
	R^2	0,999	0,999	0,999
b)	a	4,740	13,652	15,280
	b	-6,387	6,689	6,888
	c	2,392	4,894	-39,781
	R^2	0,997	0,999	0,990

sidnog broja 0 ili najviše 0,20 [1,15,22]. Iz prethodnih razmatranja proizilazi da, pri povećanju peroksidnog broja za svakih 10 mmol kg⁻¹ kod rafinisanog ulja suncokreta linolnog tipa, kod hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa taj porast je samo za 0,1 mmol kg⁻¹, a kod hladno presovanog ulja suncokreta linolnog tipa za 0,3 mmol kg⁻¹. Smith i sar. [23] su, u svojim ispitivanjima utvrdili da je vrednost peroksidnog broja nakon 5 dana pri temperaturi 55 °C, kod visokooleinskog ulja suncokreta oko 13 meq kg⁻¹ (6,5 mmol kg⁻¹).

Promene anisidinskog broja (*p*-AnV) pri temperaturi 63±2 °C u periodu do 14 dana bile su, isto tako, najmanje izražene kod uzorka HPUS-VO i porasle su sa vrednosti 0 do vrednosti 1,67. Kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa, ove promene su bile 8,3 (HPUS-L), odnosno 22,9 (RUS-L) puta veće u odnosu na uzorak HPUS-VO. Treba istaći da neposredno nakon proizvodnje, hladno presovana ulja ukoliko su dobijena od kvalitetnog semena suncokreta ne sadrže „nagomilane“ sekundarne produkte oksidacije, a vrednosti anisidinskog broja su 0 [1,15,19].

Oksidativna vrednost (OV) ulja suncokreta daje veoma dobar uvid u stepen nastalih oksidativnih promena, jer je u vrednost ovog parametra uključen sadržaj, kako primarnih, tako i sekundarnih produkata oksidacije.

Sa slika 1–3 i iz table 2 se može zaključiti da je došlo do izraženog povećanja oksidativne vrednosti, sa veoma visokim vrednostima koeficijenta determinacije kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa HPUS-L ($R^2 > 0,99$) i RUS-L ($R^2 \geq 0,99$), dok su ove promene, i u ovom slučaju daleko manje izražene kod uzorka HPUS-VO ($R^2 > 0,99$). Dobijeni rezultati su u skladu sa ispitivanjima Przybylski i Michael Eskin [24], koji su utvrdili da se linolna masna kiselina oko 40 puta „brže“ oksiduje od oleinske.

Pored toga, uočeno je da su promene oksidativne

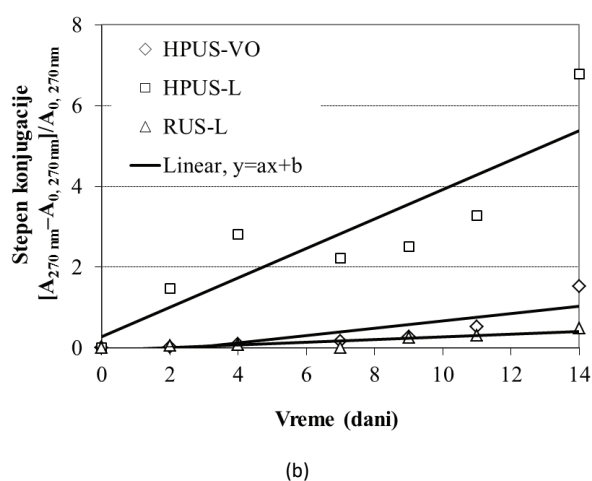
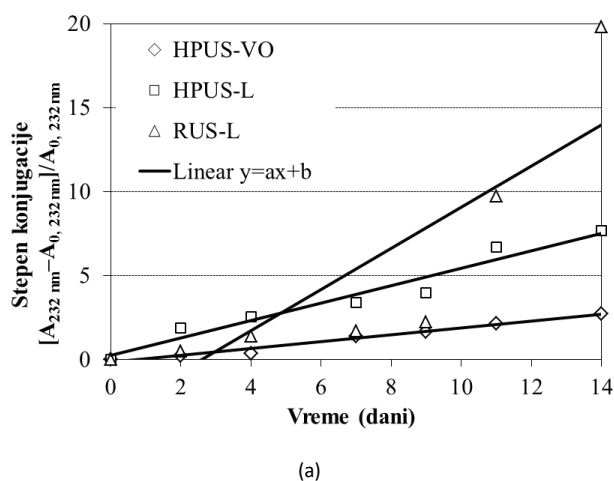
vrednosti pri temperaturi 63±2 °C u periodu do 14 dana bile najmanje izražene kod uzorka HPUS-VO. Oksidativna vrednost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa je od početne vrednosti 3,97 dostigla 58,68 nakon 14 dana pri povišenoj temperaturi. Kod uzoraka ulja suncokreta linolnog tipa ove promene su se kretale od 7,34 do 288,92 (HPUS-L), odnosno od 4,02 do 436,86 (RUS-L). U periodu do 14 dana, pri temperaturi 63±2 °C promene oksidativne vrednosti su u skladu sa promenama peroksidnog i anisidinskog broja. Kod uzorka HPUS-VO oksidativna vrednost se povećala približno 14,8 puta, kod uzorka HPUS-L, 72,8 puta, a kod uzorka RUS-L za više od 100 puta, u odnosu na početne vrednosti ($R^2 \geq 0,99$).

Dobijeni rezultati ukazuju na znatno bolju oksidativnu stabilnost hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa u odnosu na ulja linolnog tipa, hladno presovano i rafinirano. Kamal-Eldin [3] na osnovu rezultata ispitivanja oksidativne stabilnosti ulja sa modifikovanim sastavom masnih kiselina pri temperaturi 60 °C navodi, da visokooleinska ulja ploda arašida (kikirikija), semena suncokreta, kukurznih klica i semena uljane repice, imaju znatno bolju oksidativnu stabilnost u odnosu na „originalna“ ulja nepromenjenog sastava masnih kiselina. Merrill i sar. [25] su, takođe, utvrdili da visokooleinsko suncokretovo ulje ima, pri temperaturi 110 °C oko tri puta veću oksidativnu stabilnost od suncokretovog ulja „standardnog“ linolnog tipa.

Stepen konjugacije

U hladno presovanom ulju suncokreta visokooleinskog (HPUS-VO) i linolnog tipa (HPUS-L), kao i u rafiniranom ulju suncokreta linolnog tipa (RUS-L), praćene su i promene sadržaja konjugovanih diena i konjugovanih triena.

Na slici 4, grafički su, linearnim zavisnostima ($y = ax + b$) prikazane promene sadržaja konjugovanih diena i



Slika 4. Linearne zavisnosti ($y = ax + b$) stepena konjugacije ulja suncokreta od vremena: a) konjugovani dieni i b) konjugovani trieni.
Figure 4. Linear dependence ($y = ax + b$) of sunflower oils conjugation degree in time: a) conjugated diene and b) conjugated triene.

triena, odnosno promene stepena konjugacije ulja suncokreta, u periodu do 14 dana pri temperaturi 63 ± 2 °C, u odsustvu svetlosti.

Sa slike 4 se može zaključiti da kod svih uzoraka nakon 14 dana dolazi do porasta sadržaja konjugovanih diena, kao primarnih produkata oksidacije i porasta sadržaja konjugovanih triena, kao sekundarnih produkata oksidacije. Promene su predstavljene linearnim zavisnostima sa veoma visokim i visokim vrednostima koeficijenata determinacije ($R^2 > 0,90$ i $R^2 > 0,70$). Vrednosti koeficijenata a i b u jednačinama linearnih zavisnosti stepena konjugacije ulja u periodu do 14 dana pri temperaturi 63 ± 2 °C, date su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti koeficijenata a i b u jednačinama linearnih zavisnosti ($y = ax + b$) stepena konjugacije ulja suncokreta od vremena: a) konjugovani dieni i b) konjugovani trieni

Table 3. The values of a and b coefficients in linear depending ($y = ax + b$) equations of sunflower oil conjugation degree in time: a) conjugated diene and b) conjugated triene

Slučaj	Koeficijent	HPUS-VO	HPUS-L	RUS-L
a)	a	0,2049	0,5200	1,2261
	b	0,1679	0,2463	-3,1889
	R^2	0,9803	0,9491	0,7128
b)	a	0,0903	0,3648	0,0330
	b	0,2305	0,2733	0,0517
	R^2	0,7068	0,7733	0,8053

Nastajanje konjugovanih diena je najmanje izraženo kod uzorka HPUS-VO, sa stepenom konjugacije 2,73 ($R^2 > 0,90$), umerenog je intenziteta kod uzorka HPUS-L sa stepenom konjugacije 7,66 ($R^2 > 0,90$), dok je najintenzivnije kod uzorka RUS-L – stepen konjugacije 19,82 ($R^2 > 0,70$). Na osnovu sadržaja konjugovanih diena, Smith i sar. [23] su utvrdili da je visokooleinsko suncokretovo ulje veoma stabilno tokom prženja pri temperaturi 185 °C, u trajanju do 24 sata.

Povećanje sadržaja konjugovanih triena je kod svih uzoraka znatno manje izraženo u odnosu na konjugovane diene. Kod uzorka HPUS-VO u slučaju konjugovanih triena stepen konjugacije iznosi svega 1,53. Konjugovani trieni, slično konjugovanim dienima, umerenim intenzitetom nastaju kod uzorka HPUS-L – stepen konjugacije 6,78 ($R^2 > 0,70$). Prema dobijenim rezultatima, nastajanje konjugovanih triena je najmanje izraženo kod uzorka RUS-L – stepen konjugacije 0,49 ($R^2 > 0,80$). To se može objasniti činjenicom da se radi o rafinisanom ulju suncokreta za koje je karakteristično da su, već u „svežem“ ulju, neposredno nakon proizvodnje (rafinacije) prisutni sekundarni produkti oksidacije u 15–20 puta većoj količini u odnosu na hladno presovana ulja [26].

ZAKLJUČAK

Sastav masnih kiselina, kao jedan od osnovnih parametara kvaliteta ulja ukazuje na visok procentualni

udeo oleinske masne kiseline u hladno presovanom ulju suncokreta visokooleinskog tipa. Udeo oleinske masne kiseline u ovom ulju je 2,9 puta je veći u odnosu na ulja suncokreta linolnog tipa, hladno presovano i rafinisano, i svrstava ga u kategoriju visokooleinskih („high-oleic“) ulja.

Tokom oksidativnih promena masnih kiselina u periodu do 14 dana, pri povišenoj temperaturi (63 ± 2 °C) bez prisustva svetlosti, porast peroksidnog i anisidinskog broja najmanje je izražen kod hladno presovanog ulja suncokreta visokooleinskog tipa. Promene oksidativne vrednosti, kao i promene sadržaja konjugovanih diena i konjugovanih triena su u skladu sa promenama

peroksidnog i anisidinskog broja. Najmanji porast stepena konjugacije ulja suncokreta u konjugovane diene i konjugovane triene, takođe, ima hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa.

Detaljnim sagledavanjem rezultata dobijenih u okviru ovog istraživanja može se izvesti zaključak da, zahvaljujući visokom udelu oleinske masne kiseline ($\geq 75\%$), hladno presovano ulje suncokreta visokooleinskog tipa ima znatno bolju oksidativnu stabilnost u odnosu na hladno presovano i rafinisano ulje suncokreta „standardnog“ linolnog tipa.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku u okviru projekta TR 31014.

LITERATURA

- [1] E. Dimić, Hladno ceđena ulja, Monografija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Serbia, 2005.
- [2] M. Rass, C. Schein, B. Matthäus, Virgin sunflower oil, Eur. J. Lipid Sci. Tech. **110** (2008) 618–624.
- [3] A. Kamal-Eldin, Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils, Eur. J. Lipid Sci. Tech. **108** (2006) 1051–1061.
- [4] V. Miklič, N. Hladni, S. Jocić, R. Marinković, J. Atlagić, D. Saftić-Panković, D. Miladinović, N. Dušanić, S. Gvozde-

- nović, Sunflower breeding at Institute of Field and Vegetable Crops, Ratar. Povrt. **45** (2008) 31–63.
- [5] R. Garcés, E. Martínez-Force, J.J. Salas, M. Venegas-Calerón, Current advances in sunflower oil and its applications, *Lipid Tech.* **21** (2009) 79–82.
- [6] D. Škorić, S. Jocić, N. Lečić, Z. Sakač, Possibility of developing sunflower hybrids with different oil quality, *Uljarstvo* **37** (2006) 61–67.
- [7] K. Warner, J. Miller, Y. Demurin, Oxidative stability of crude mid-oleic sunflower oils from seeds with high γ - and δ -tocopherols levels, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85** (2008) 529–533.
- [8] A.A. Abdelazim, A. Mahmoud, M.F. Ramadan-Hassanien, Oxidative stability of vegetable oils as affected by sesame extracts during accelerated oxidative storage, *J. Food Sci. Technol.* **50** (2013) 868–878.
- [9] O. Roman, B. Heyd, B. Broyart, R. Castillo, M.-N. Mailard, Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions, *LWT - Food Sci. Technol.* **52** (2013) 49–59.
- [10] F. Aladedunye, R. Przybylski, Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content, *Food Chem.* **141** (2013) 2373–2378.
- [11] A. Prescha, M. Grajzer, M. Dedyk, H. Grajeta, The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **91** (2014) 1291–1301.
- [12] M. Žanetić, L. Cerretani, D. Škevin, O. Politeo, E. Vitanić, M. Jukić-Špika, S. Perica, M. Ožić, Influence of polyphenolic compounds on the oxidative stability of virgin olive oils from selected autochthonous varieties, *J. Food Agric. Environ.* **11** (2013) 126–131.
- [13] SRPS ISO 5508, Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje sadržaja metilestara masnih kiselina gasnom hromatografijom, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2002.
- [14] SRPS EN ISO 5509, Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Priprema metilestara masnih kiselina, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2007.
- [15] E. Dimić, J. Turkulov, Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- [16] SRPS ISO 3960, Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje peroksidnog broja, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2001.
- [17] SRPS ISO 6885, Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje anisidinskog broja, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2003.
- [18] SRPS EN ISO 3356, Ulja i masti biljnog i životinjskog porekla - Određivanje apsorbancije u ultraljubičastoj oblasti izražene kao specifična UV-ekstinkcija, Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 2008.
- [19] A. De Leonardis, V. Macciola, A. Di Rocco, Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds, *J. Sci. Food Agric.* **83** (2003) 523–528.
- [20] Codex Standard for Named Vegetable Oils, Codex Stan 210, 1999.
- [21] Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za jestiva biljna ulja i masti, margarin i druge masne namaze, majonez i srodne proizvode, Službeni list SCG, br. 23, 2006.
- [22] R. Romanić, E. Dimić, V. Lazić, V. Vujasinović, Oxidative stability and tocopherol content of refined sunflower oil during long-term storage in different commercial packagings, *Acta Aliment. Hung.* **38** (2009) 319–327.
- [23] S.A. Smith, R.E. King, D.B. Min, Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil, *Food Chem.* **102** (2007) 1208–1213.
- [24] R. Przybylski, N.A. Michael Eskin, Minor components and the stability of vegetable oils, *INFORM* **17** (2006) 187–189.
- [25] L.I. Merrill, O.A. Pike, L.V. Ogden, M.L. Dunn, Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **85** (2008) 771–776.
- [26] R. Romanić, E. Dimić, Održivost hladno ceđenog ulja suncokreta oleinskog i linolnog tipa, in: *Proceedings of 47th Conference: Production and processing of oilseeds*, Herceg Novi, Montenegro, 2006, pp. 31–40.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE OXIDATIVE STABILITY OF COLD PRESSED SUNFLOWER OIL OF HIGH-OLEIC TYPE SUBJECTED TO ELEVATED TEMPERATURE

Ranko S. Romanić, Snežana Z. Kravić

University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

In this paper the oxidative stability of cold pressed sunflower oil of high-oleic type was investigated, using Schaal–Oven test at elevated temperature (63 ± 2 °C). At the same time samples of linoleic type oils, cold pressed and refined, were tested. The extent of oxidative changes was analyzed regarding the content of primary and secondary oxidation products during the period of 14 days. To especially expressed increase in oxidative values, with very high values of the coefficient of determination occurred in samples of linoleic type of oils, cold pressed and refined, whereas these changes were much less observed in the sample of cold pressed sunflower oil of high-oleic type ($R^2 \geq 0.99$). The cold pressed oils of high-oleic and linoleic type, as well of refined sunflower oil of linoleic type were measured and the content of conjugated dienes and conjugated trienes. In the period of 14 days, the lowest increase in oxidative value and the lowest degree of conjugation into the conjugated diene and triene were determined in cold pressed sunflower oil of high-oleic type, indicating a significantly better oxidative stability of this type of oil compared to linoleic types.

Keywords: High-oleic sunflower • Cold pressed oil • Oxidative stability