

Mariola Kozłowska, Katarzyna Żontala¹

STABILNOŚĆ OKSYDACYJNA OLEJU
SŁONECZNIKOWEGO TŁOCZONEGO
NA ZIMNO WZBOGACONEGO W EKSTRAKTY
Z ROŚLIN PRZYPRAWOWYCH

Katedra Chemii, Wydział Nauk o Żywności Szkoły Głównej
Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. *E. Białecka-Florjańczyk*

¹Samodzielny Zakład Techniki w Żywieniu, Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka
i Konsumpcji Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: dr hab. *A. Wierzbicka*, prof. SGGW

Oceniono stabilność oksydacyjną oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) po jego wzbogaceniu w ekstrakty z wybranych przypraw i ziół. Wykazano, że dodanie ekstraktów roślinnych w porównaniu z olejem bez dodatków zwiększa jego stabilność na utlenianie. Potwierdzają to, zarówno wzrastające temperatury początku utleniania, jak i wyznaczone czasy indukcji.

Hasła kluczowe: stabilność oksydacyjna, olej słonecznikowy tłoczony na zimno, ekstrakty roślinne, różnicowa kalorymetria skaningowa.

Key words: oxidative stability, sunflower cold-pressed oil, plant extracts, differential scanning calorimetry.

Oleje roślinne, w tym oleje tłoczone na zimno, zawierają znaczące ilości kwasów tłuszczowych jednonienasyconych i wielonienasyconych, w tym niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) (1). Ze względu na ich wysoki udział, oleje te są podatne na utlenianie i podczas przechowywania wymagają ochrony przed dostępem światła, ciepła, tlenu i wody (2). Oleje tłoczone na zimno zawierają również szereg substancji bioaktywnych, cennych z żywieniowego punktu widzenia, np. polifenole, tokoferole lub sterole oraz substancji niepożądanych o działaniu proutleńającym, takich jak chlorofile lub metale ciężkie (3). Mają one charakterystyczny smak i zapach oraz mogą brać udział w przeciwdziałaniu chorobom cywilizacyjnym. Bardzo ważnym wskaźnikiem ich jakości jest stabilność oksydacyjna. Jednym ze sposobów jej poprawy może być stosowanie naturalnych przeciwutleniaczy, których bogatym źródłem są przyprawy i zioła. Dezaktywują one wolne rodniki w pierwszym stadium zmian oksydacyjnych, zapobiegając lub hamując rozwój dalszych reakcji. Poza tym ekstrakty otrzymane z przypraw i ziół oprócz właściwości przeciwutleniających wykazują również aktywność przeciwbakteryjną, przeciwwgrzybiczą i przeciwwirusową (4).

Celem pracy było zbadanie stabilności oksydacyjnej oleju słonecznikowego, tłoczonego na zimno, po dodaniu ekstraktów z wybranych roślin przyprawowych, przy użyciu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowił olej słonecznikowy tłoczony na zimno, zakupiony we wrześniu 2014 r. Olej był w ciemnym opakowaniu z podaną przez producenta informacją o kilkumiesięcznej przydatności do spożycia. Olej został wzbogacony w wodno-etanolowe ekstrakty z wysuszonego ziela tymianku (*Thymus vulgaris* L.) oraz liści z majeranku (*Origanum majorana* L.), oregano (*Origanum vulgare* L.), bazylii (*Ocimum basilicum* L.), cząbrku (*Satureja hortensis* L.), mięty pieprzowej (*Mentha piperita* L.) i szalwii (*Salvia officinalis* L.) w ilościach 0,01% i 0,04%. Ekstrakty otrzymano zgodnie z metodyką podaną przez Kozłowską i współpr. (5). Oceniono jakość oleju poprzez oznaczenie liczby kwasowej (LK) (6), liczby nadtlenkowej (LN) (7) oraz składu kwasów tłuszczowych (KT), po uprzednim ich przeprowadzeniu w estry metylowe (8). Estry rozdzielono metodą chromatografii gazowej przy pomocy chromatografu gazowego Shimadzu CG-17A, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i 30 m kolumną kapilarną BPX 70. Termoanalityczne pomiary stabilności oksydacyjnej oleju wzbogaconego w ekstrakty z roślin przyprawowych i BHA wykonano stosując system termoanalityczny DSC Q200, z programowanym liniowo wzrostem temperatury w atmosferze tlenu (metoda dynamiczna). Badane próbki ogrzewano od 30 do 300°C z szybkościami $\beta = 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5$ i 15°C/min. Z otrzymanych termogramów DSC odczytano temperaturę ekstrapolowanego początku utleniania (t_{on}), którą przeliczono na temperaturę w skali bezwzględnej (T_{on}). Wyznaczono liniowe zależności $\beta = f(t_{on})$ i $f(T_{on})$, a następnie obliczono wartości energii aktywacji (E_a) i współczynniki przedpotęgowe (Z) oraz czasy indukcji (τ). Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji testem *Tukey'a*, przy poziomie istotności $\alpha=0,01$, używając do obliczeń programu Statistica 12,0.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W badanym oleju zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych wynosiła 11,4%, jednonienasyconych kwasów tłuszczowych 27,9%, a wielonienasyconych kwasów tłuszczowych 60,7%. Wśród nasyconych kwasów tłuszczowych w największej ilości występował kwas palmitynowy (8,9%), a w grupie kwasów nienasyconych dominowały kwasy oleinowy (26,3%) i linolowy (59,1%). Nie stwierdzono obecności kwasów tłuszczowych w konfiguracji *trans*, które podobnie jak kwasy tłuszczowe nasycone zwiększają w osoczu krwi stężenie cholesterolu całkowitego oraz frakcji LDL, a zmniejszają stężenie HDL (9). Olej słonecznikowy tłoczony na zimno spełniał również wymagania norm pod względem uzyskanych wartości liczby kwasowej i nadtlenkowej. Wynosiły one odpowiednio 1,24 mg KOH/g (LK) i 7,4 meq

O_2/kg (LN). Na stopień hydrolizy i stopień utlenienia oleju tłoczonego na zimno ma wpływ jakość użytego surowca, metoda zastosowana do jego wydobycia oraz warunki przechowywania. Szczególnie istotny jest skład kwasów tłuszczowych, ponieważ podatność na utlenianie rośnie wraz ze wzrostem stopnia nienasycenia w ich łańcuchu węglowodorowym. Kwas linolowy utlenia się 10-40 razy szybciej niż kwas oleinowy, a kwas linolenowy 2-4 razy szybciej niż kwas linolowy (10). Jednym ze sposobów zapobiegania utlenianiu tłuszczów jest używanie naturalnych przeciwutleniaczy. W celu określenia stabilności oksydacyjnej oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno przeprowadzono pomiary metodą dynamiczną, z zastosowaniem aparatu DSC. Uzyskane przy odpowiednich szybkościach ogrzewania wartości t_{on} mogą stanowić parametr różnicujący odporność oleju na utlenianie, zgodnie z zasadą, dłuższy t_{on} – większa odporność na utlenianie (11). W przypadku wszystkich badanych próbek zaobserwowano wzrost temperatury początku utleniania wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania (tab. I). Wprowadzone do oleju zarówno ekstrakty z roślin przyprawowych, jak i przeciwutleniacz syntetyczny (BHA), w porównaniu do próbki bez dodatków, spowodowały wydłużenie czasu, w którym została zapoczątkowana reakcja rozkładu termoutleniającego. Użycie ekstraktów z roślin przyprawowych w wyższych stężeniach (0,04%) nie wykazało ich prooksydatywnego działania, natomiast zaobserwowano zwiększoną odporność na utlenianie badanego oleju. Najwyższe wartości t_{on} uzyskano dla oleju wzbogaconego w ekstrakty z tymianku, mięty i szalwii w stężeniu 0,01%. Gdy zastosowano wyższe stężenie ekstraktów z roślin przyprawowych najwyższą stabilność oksydacyjną wykazał olej wzbogacony w ekstrakt z tymianku i szalwii. Może to być związane z tym, że te przyprawy są źródłem związków wykazujących działanie przeciwutleniające (12). Uzyskane dla badanych próbek oleju wartości energii aktywacji obliczone przy osiągnięciu temperatury t_{on} mieściły się w zakresie od 85,21 do 102,33 kJ/mol. Najwyższą wartość energii aktywacji odnotowano dla próbek oleju wzbogaconego w ekstrakt z oregano (102,33 kJ/mol) i szalwii (99,23 kJ/mol), użytych w stężeniu 0,04%. Wszystkie próbki charakteryzowały się wyższą E_a , w porównaniu z próbką oleju bez dodatku ekstraktów z roślin przyprawowych. Poza tym olej wzbogacony w ekstrakty z oregano i szalwii wykazał wyższe wartości E_a , niż olej wzbogacony w BHA. Do oceny odporności olejów na utlenianie oraz skuteczności działania ekstraktów roślinnych, a tym samym analiz porównawczych mogą również posłużyć czasy indukcji (τ). Porównanie tych czasów pozwoliło na uszeregowanie dodanych do oleju ekstraktów roślinnych i BHA w kolejności ich malejącej skuteczności: tymianek > mięta > szalwia > cząber > bazylija > oregano > BHA > majeranek. Próbki zawierające większą zawartość ekstraktów (0,04%) nie wykazały zasadniczych zmian w kolejności działania użytych ekstraktów roślinnych. Na podstawie otrzymanych wartości energii aktywacji, czynnika przedpotęgowego oraz czasów indukcji można wnioskować o tym, że stabilność oksydacyjna oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno wzrasta po jego wzbogaceniu w ekstrakty z roślin przyprawowych.

Table 1. Parametry t_{on} uzyskane dla sześciu szybkości ogrzewania próbek w procesach termoutleniania oleju słonecznikowego, tłoczonego na zimno, bez dodatku ekstraktów roślinnych, wzbogaconego w ekstrakty roślinne i BHA

Table 1. Parameters t_{on} obtained for six rates of heating samples during the thermooxidative processes of sunflower, cold-pressed oil without the addition of plant extracts, enriched with plant extracts and BHA

Szybkość ogrzewania/Heating rate β [°C/min]	SFO	BHA			Majeranek/Marjoram			Tymianek/Thyme			Oregano/Oregano		
		0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%	
2,5	145,42 ^a ±0,78	151,73 ^b ±0,88	152,09 ^b ±0,87	151,23 ^b ±1,12	152,09 ^b ±0,87	153,88 ^b ±0,45	152,25 ^c ±0,64	153,88 ^b ±0,45	159,25 ^c ±0,64	151,40 ^b ±0,53	156,37 ^c ±0,78		
5	156,27 ^a ±0,67	160,75 ^b ±0,99	160,26 ^b ±0,97	160,26 ^b ±0,97	161,88 ^b ±0,83	166,45 ^d ±0,67	170,92 ^e ±0,62	166,45 ^d ±0,67	170,92 ^e ±0,62	162,14 ^c ±0,67	166,38 ^d ±0,88		
7,5	164,65 ^a ±0,98	166,87 ^b ±1,17	166,21 ^a ±1,45	166,21 ^a ±1,45	169,11 ^b ±0,94	172,87 ^{cd} ±0,97	175,10 ^d ±0,85	172,87 ^{cd} ±0,97	175,10 ^d ±0,85	167,67 ^b ±0,74	171,33 ^c ±0,79		
10	166,89 ^a ±1,13	172,42 ^b ±1,23	170,88 ^b ±1,04	170,88 ^b ±1,04	174,21 ^c ±1,13	177,12 ^e ±1,06	182,17 ^f ±0,76	177,12 ^e ±1,06	182,17 ^f ±0,76	173,54 ^c ±0,97	176,33 ^d ±0,99		
12,5	172,27 ^a ±1,34	176,56 ^{ab} ±1,45	175,51 ^a ±1,23	175,51 ^a ±1,23	176,28 ^{ab} ±1,12	179,32 ^b ±1,27	185,89 ^e ±0,96	179,32 ^b ±1,27	185,89 ^e ±0,96	175,39 ^a ±1,07	181,40 ^{bc} ±1,19		
15	177,31 ^a ±1,18	178,74 ^a ±1,39	179,92 ^a ±1,18	179,92 ^a ±1,18	180,51 ^a ±1,34	186,37 ^{bc} ±1,67	190,28 ^c ±1,24	186,37 ^{bc} ±1,67	190,28 ^c ±1,24	181,61 ^b ±1,27	182,97 ^b ±1,24		
Szybkość ogrzewania β [°C/min]	Bazylija/Basil			Cząber/Savory			Mięta/Peppermint			Szałwia/Sage			
	0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	0,01%	0,04%		
2,5	151,97 ^b ±0,44	153,80 ^b ±0,67	151,86 ^b ±0,54	151,86 ^b ±0,54	156,46 ^c ±0,75	153,16 ^b ±0,75	154,37 ^b ±0,76	153,16 ^b ±0,75	154,37 ^b ±0,76	154,04 ^b ±0,53	157,03 ^c ±0,63		
5	161,25 ^b ±0,77	166,63 ^d ±0,89	164,72 ^{cd} ±0,67	164,72 ^{cd} ±0,67	165,68 ^{cd} ±0,79	165,75 ^{cd} 0,67	167,66 ^d ±0,88	165,75 ^{cd} 0,67	167,66 ^d ±0,88	163,36 ^c ±0,63	167,23 ^d ±0,77		
7,5	169,15 ^b ±0,89	173,43 ^{cd} ±0,95	171,10 ^{bc} ±0,75	171,10 ^{bc} ±0,75	173,76 ^{cd} ±0,88	170,76 ^c ±0,78	175,27 ^d ±0,93	170,76 ^c ±0,78	175,27 ^d ±0,93	172,24 ^{cd} ±0,72	173,02 ^{cd} ±0,92		
10	176,93 ^d ±1,12	177,14 ^d ±1,13	176,00 ^c ±0,86	176,00 ^c ±0,86	178,78 ^d ±0,95	178,20 ^d ±0,93	179,43 ^e ±1,12	178,20 ^d ±0,93	179,43 ^e ±1,12	175,17 ^c ±0,79	176,17 ^{ed} ±1,16		
12,5	180,79 ^{bc} ±1,29	181,79 ^{bc} ±1,19	180,79 ^{ab} ±1,18	180,79 ^{ab} ±1,18	181,39 ^{bc} ±1,27	181,82 ^{bc} ±1,19	183,27 ^c ±1,09	181,82 ^{bc} ±1,19	183,27 ^c ±1,09	179,19 ^b ±1,07	181,67 ^{ab} ±1,29		
15	181,58 ^{ab} ±1,37	183,71 ^b ±1,27	182,83 ^{ab} ±1,38	182,83 ^{ab} ±1,38	186,10 ^{bc} ±1,33	184,44 ^b ±1,34	186,04 ^{bc} ±1,25	184,44 ^b ±1,34	186,04 ^{bc} ±1,25	183,29 ^b ±1,17	185,87 ^{bc} ±1,37		

Wartości oznaczone tą samą literą w wierszach nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha=0,01$

Values within the rows with the same letter are not significantly different at $\alpha=0,01$

Tabela II. Parametry kinetyczne charakteryzujące termoutleniający rozkład badanych próbek

Table II. Kinetic parameters characterizing the thermal-oxidative decomposition of samples studied

Parametry/ Parameters	SFO	BHA		Majeranek/ Marjoram		Tymianek/Thyme		Oregano/Oregano	
		0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	
-a	-4,699	-5,379	-5,259	-5,285	-4,936	-5,061	-5,137	-5,619	
b	11,636	13,078	12,821	12,832	11,953	12,115	12,509	13,489	
R ²	0,991	0,996	0,991	0,997	0,988	0,991	0,991	0,995	
E _a (kJ/mol)	85,39	97,94	95,77	96,14	89,95	92,13	93,59	102,33	
log Z	9,943	11,321	11,073	11,082	10,231	10,380	10,774	11,714	
τ (min) 160°C	2,262	3,096	3,003	3,279	4,149	5,348	3,257	4,255	
Parametry/ Parameters	Bazylija/Basil		Cząber/Savory		Mięta/Peppermint		Szałwia/Sage		
	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	
-a	-4,681	-5,036	-4,828	-5,164	-4,791	-4,806	-5,176	-5,454	
b	11,436	12,173	11,744	12,438	11,635	11,621	12,529	13,090	
R ²	0,986	0,995	0,997	0,995	0,995	0,995	0,994	0,991	
E _a (kJ/mol)	85,21	91,77	87,94	93,95	87,21	87,58	94,31	99,23	
log Z	9,744	10,442	10,031	10,702	9,924	9,912	10,790	11,328	
τ (min) 160°C	3,401	4,202	3,759	4,255	3,937	4,464	3,831	4,329	

WNIOSKI

1. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że ekstrakty z roślin przyprawowych, po dodaniu do oleju słonecznikowego, tłoczonego na zimno, poprawiają jego stabilność oksydacyjną.

2. Odporność oleju na utlenianie była najlepsza przy zastosowaniu ekstraktu z tymianku, w obu użytych stężeniach.

3. DSC okazało się dobrą techniką do badania stabilności oksydacyjnej oleju wzbogaconego w ekstrakty z roślin przyprawowych.

M. Kozłowska, K. Żontąła

OXIDATIVE STABILITY OF SUNFLOWER COLD-PRESSED OIL ENRICHED WITH THE SPICE EXTRACTS

Summary

The aim of the study was to determine the oxidative stability of sunflower cold-pressed oil using differential scanning calorimetry. The oil was enriched with plant extracts, such as marjoram, thyme, oregano, peppermint, sage, basil and savory, in amounts of 0.01% and 0.04%. The t_{on} values obtained at the increasing heating rates were used to evaluate the resistance of the oil to oxidation. In all samples supplemented with plant extracts an increase of t_{on} was observed in comparison to the oil sample without

addition of plant extracts. In addition, the calculated induction times were used to estimate the oxidative stability of the tested oil. On the basis of this parameter the effectiveness of plant extracts was also determined. The best protective effect was demonstrated by the thyme extract used in both concentrations. It was a better inhibitor in the oxidation of the oil tested than a synthetic antioxidant – BHA.

PIŚMIENNICTWO

1. Walczak Z., Starzycki M.: Ocena profilu kwasów tłuszczowych w olejach tłoczonych na zimno w kontekście rekomendacji ich w żywieniu osób aktywnych fizycznie. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2013; 46 (3): 316-322. – 2. Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz M.: Porównanie trwałości tłoczonych na zimno olejów lnianego i rzepakowego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011; 44 (3): 521-527. – 3. Skwarek M., Dolatowski Z.J.: Jakość ekologicznych olejów tłoczonych na zimno. *Nauka Przyroda Technologie*, 2013; 7(3): #37. – 4. Joe M.M., Jayachitra J., Vijayapriya M.: Antimicrobial activity of some common spice against certain human pathogens. *J. Med. Plants*, 2009; 3(11): 1134-1136. – 5. Kozłowska M., Laudy A.E., Starościak B.J., Napiórkowski A., Chomicz L., Kazimierczuk Z.: Antimicrobial i antiprotozoal effect of sweet marjoram (*Origanum majorana* L.). *Acta Sci. Pol. Hortorum cultus*, 2010; 9(4): 133-141. – 6. *PN-EN ISO 660:2010*. Oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości. – 7. *PN-EN ISO 3690:2012*. Oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej. Jodometryczne (wizualne) oznaczenie punktu końcowego. – 8. *PN-EN ISO 5509:2001*. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych. – 9. Kochan Z., Karbowska J., Babicz-Zielińska E.: Trans-kwasy tłuszczowe w diecie – rola w rozwoju zespołu metabolicznego. *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2011; 64: 650-658. – 10. Tańska M., Rotkiewicz D.: Jakość tłuszczu nasion oleistych zastosowanych do produkcji wybranych rodzajów pieczywa. *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2011; 5(78): 62-74.
11. Kozłowska M., Żbikowska A., Gruczyńska E., Żontala K., Półtorak A.: Effects of spice extracts on lipid fraction oxidative stability of cookies investigated by DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014; 118: 1697-1705. – 12. Vergara-Salinas J.R., Pérez-Jiménez J., Torres J.L., Agosin E., Pérez-Correa J.R.: Effects of temperature and time on polyphenolic content and antioxidant activity in the pressurized hot water extraction of deodorized thyme (*Thymus vulgaris*). *J. Agric. Food Chem.*, 2012; 60(44): 10920-10929.

Adres: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159c