

*Ewa Kurzeja, Magdalena Kimsa-Dudek, Agnieszka Synowiec-Wojtarowicz,
Monika Ocytko, Michalina Kuźmiak, Katarzyna Pawłowska-Góral*

STABILNOŚĆ OKSYDACYJNA I POJEMNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA WYBRANYCH OLEJÓW JADALNYCH

Katedra i Zakład Żywności i Żywienia
Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach
Kierownik: dr hab. K. Pawłowska-Góral

Celem pracy była ocena wpływu związków antyoksydacyjnych oraz stopnia nasylenia kwasów tłuszczowych występujących w wybranych nierafinowanych olejach jadalnych na ich stabilność oksydacyjną. Oleje poddano procesowi przyspieszonego utleniania w termostacie o temp. 65°C, przez 24 dni. Przed rozpoczęciem testu i po jego zakończeniu oznaczano: LOO, LA i LJ. Aktywność wyizolowanych z olejów związków antyoksydacyjnych oznaczano metodą ABTS, przed testem termostatowym. Najwyższą aktywność antyoksydacyjną wykazano w olejach: krokoszowym, z orzecha włoskiego, ryżowym i z pestek winogron. W tych olejach stwierdzono także największe zmiany LOO i jedne z niższych zmian LA. Może to świadczyć o zahamowaniu procesów utleniania na etapie tworzenia nadtlenu lipidowych. Powstawanie wtórnych produktów utleniania, m.in. aldehydów, w głównej mierze zależy od stopnia nienasylenia wiązań kwasów tłuszczowych. Największe zmiany i najmniejszy potencjał antyoksydacyjny stwierdzono w tranie norweskim. Oleje z orzechów laskowych i oliwa z oliwek, pomimo niskiej aktywności ABTS, wykazywały największą stabilność oksydacyjną.

Hasła kluczowe: nierafinowane oleje jadalne, stabilność oksydacyjna, pojemność przeciwutleniająca

Key words: unrefined edible oils, oxidative stability, antioxidant capacity

Oleje tłoczone na zimno są powszechnie uznawane za produkty o właściwościach prozdrowotnych i dlatego coraz częściej stanowią składniki codziennej diety. Spożywane są zarówno jako dodatek do różnego rodzaju potraw, jak i w postaci suplementów diety. Oleje te zawierają w swoim składzie niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, fosfolipidy, glikolipidy, sterole, tokoferole, β -karoten oraz związki polifenolowe. Największy wpływ na wartość odżywczą olejów mają triacyloglicerole polienowych kwasów tłuszczowych: linolowego i α -linolenowego. Niestety kwasy te charakteryzują się niską trwałością oraz podatnością na procesy oksydacyjne. Dotyczy to szczególnie kwasów z grupy n-3 (11, 12). Oksydacja lipidów prowadzi do niekorzystnych zmian w olejach i powstawania składników, które mogą być

szkodliwe dla zdrowia konsumentów. Na szybkość procesów oksydacyjnych mają wpływ przede wszystkim obecność tlenu, promieniowanie UV oraz podwyższona temperatura. Niekorzystne zmiany w olejach mogą zachodzić zarówno w wyniku ich przechowywania, jak i przetwarzania. Rafinacja jest procesem, który powoduje rozkład i usuwanie naturalnych przeciwutleniaczy, natomiast tłoczenie na zimno pozwala na zachowanie w olejach związków bioaktywnych. Oleje tłoczone na zimno, ze względu na obecność antyoksydantów, takich jak tokoferole czy związki polifenolowe, odznaczają się najwyższą stabilnością oksydacyjną (13, 14).

Celem pracy była ocena stabilności oksydacyjnej wybranych olejów nierafinowanych w zależności od stopnia nasycenia występujących w nich kwasów tłuszczowych oraz zawartości związków antyoksydacyjnych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły zakupione w handlu detalicznym, tłoczone na zimno oleje: z orzecha włoskiego, orzecha laskowego, pestek dyni, pestek winogron, ryżu, soi, krokosza, oliwek oraz tran norweski. Według deklaracji zamieszczonych na etykietach nie były one wzbogacane w substancje przeciwutleniające. Przed przystąpieniem do badań oleje poddano analizie chemicznej, sprawdzając ich przydatność do dalszego postępowania. Wartości podstawowych liczb charakteryzujących oleje i tłuszcze zostały określone zgodnie z normami ISO. Oznaczano: liczbę nadtlenkową LOO (1), anizydynową LA (2) i jodową LJ (3). Oleje poddano testowi przyspieszonego utleniania, polegającym na umieszczeniu znanej ilości próbki w termostacie (Inducel, Czechy), w temperaturze 65°C, gdzie każdy dzień przechowywania w takich warunkach jest odpowiednikiem jednego miesiąca przechowywania w temperaturze pokojowej (4). Test prowadzono przez 24 dni, a po tym czasie ponownie oznaczono: LOO, LA i LJ. Związki antyoksydacyjne wyizolowano rozpuszczając znaną ilość próbki oleju w heksanie, a następnie poddając ekstrakcji za pomocą mieszaniny metanol-woda. Ekstrakcję powtarzano dwukrotnie, a fazy metanol-woda łączono. Ekstrakty metanolowo-wodne umieszczano w wyparce obrotowej (Rotavapor R-210, Buchi Labortechnik AG, Szwajcaria) pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C (5). Suchą pozostałość rozcieńczano w określonej ilości metanolu, a następnie oznaczano aktywność antyoksydacyjną metodą ABTS (6). Wszystkie oznaczenia przeprowadzano trzykrotnie. Otrzymane wyniki poddano opracowaniu statystycznemu przy pomocy programu komputerowego STATISTICA 10.0. Sprawdzono normalność uzyskanych wyników testem Shapiro-Wilka, a następnie przeprowadzono analizę korelacji r-Pearsona.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Oznaczone przed rozpoczęciem badań wartości liczb: nadtlenkowej i anizydynowej nie przekraczały norm dopuszczalnych dla olejów tłoczonych na zimno (7), co świadczy o ich dobrej jakości. Zmiany wartości oznaczanych parametrów (LOO, LA, LJ) w wyniku przeprowadzonych badań przedstawia tabela I.

Tabela I. Zmiany wartości oznaczanych parametrów w teście termostatowym (65°C)

Table I. Changes in peroxide, anisidine and iodine values in thermostatic test (65°C)

	PV			pAV			IV		
	LOO ₀ ±SD	LOO ₂₄ ±SD	ΔLOO ±SD	LAV ₀ ±SD	LA ₂₄ ±SD	ΔpLA ±SD	LJ ₀ ±SD	LJ ₂₄ ±SD	ΔLJ ±SD
oliwa z oliwek	2,07 ±0,04	39,53 ±0,02	37,46 ±0,02	3,41 ±0,23	11,26 ±0,65	7,85 ±0,33	86,98 ±0,51	86,04 ±0,98	4,82 ±0,75
olej z orzecha laskowego	11,74 ±0,04	66,06 ±0,17	54,32 ±0,08	2,03 ±0,01	12,26 ±0,53	10,23 ±0,24	90,86 ±1,27	87,22 ±0,87	3,64 ±0,86
olej ryżowy	3,37 ±0,07	123,47 ±0,71	120,1 ±0,31	9,53 ±0,64	21,46 ±1,06	11,93 ±0,95	104,57 ±2,54	97,72 ±0,8	6,72 ±1,36
olej z pestek dyni	3,46 ±0,01	59,29 ±0,92	55,83 ±0,53	8,09 ±0,39	29,33 ±1,09	21,24 ±0,61	117,18 ±2,1	112,01 ±1,21	5,17 ±1,15
olej sojowy	9,67 ±0,67	127,06 ±0,66	117,39 ±0,64	2,35 ±0,01	35,20 ±0,95	32,85 ±0,05	146,22 ±3,48	130,95 ±5,36	15,27 ±3,02
olej z orzecha włoskiego	5,26 ±0,03	86,34 ±0,01	81,08 ±0,01	3,86 ±0,04	24,60 ±1,24	20,74 ±0,47	136,62 ±2,80	125,65 ±8,99	10,97 ±4,13
olej krokoszowy	4,8 ±0,1	144,42 ±3,23	139,62 ±0,91	3,43 ±0,06	21,76 ±0,77	18,33 ±0,37	147,35 ±2,25	128,62 ±5,34	18,73 ±3,08
olej z pestek winogron	1,43 ±0,01	121,67 ±0,54	120,24 ±0,08	5,37 ±1,06	18,01 ±0,98	12,64 ±0,51	138,34 ±1,27	132,07 ±0,94	7,27 ±1,11
tran norweski	3,38 ±0,329	47,84 ±1,16	44,46 ±0,97	5,24 ±0,19	84,93 ±1,66	79,69 ±0,23	174,16 ±3,199	149,14 ±6,51	25,02 ±4,73

LOO₀ – liczba nadtlenkowa przed rozpoczęciem testu termostatowegoLOO₂₄ – liczba nadtlenkowa po 24 dniach testu termostatowego

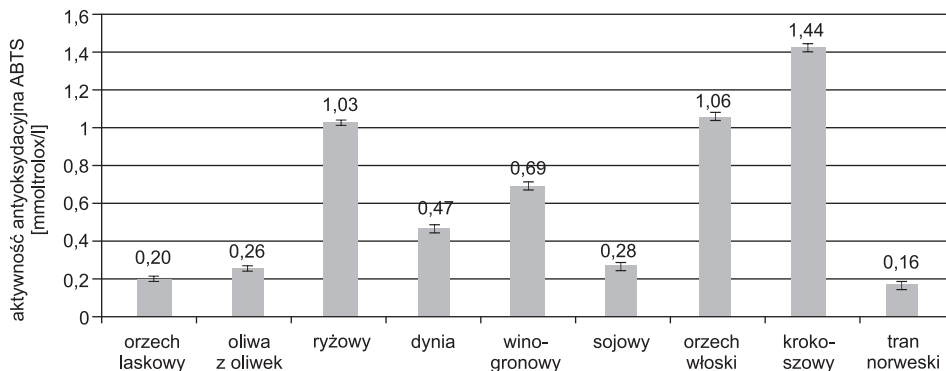
ΔLOO – zmiana wartości liczby nadtlenkowej

LA₀ – liczba anizydynowa przed rozpoczęciem testu termostatowegoLA₂₄ – liczba anizydynowa po 24 dniach testu termostatowego

ΔLA – zmiana wartości liczby anizydynowej

LJ₀ – liczba jodowa przed rozpoczęciem testu termostatowegoLJ₂₄ – liczba jodowa po 24 dniach testu termostatowego

ΔLJ – zmiana wartości liczby jodowej



Ryc. 1. Aktywność antyoksydacyjna (ABTS) badanych olejów jadalnych

Fig. 1. Antioxidant activity (ABTS) of selected edible oils

Liczba jodowa, oznaczona w badanych olejach przed testem termostatowym, charakteryzująca je w aspekcie stopnia nienasycenia zawartych kwasów tłuszczowych wskazuje, że najwięcej wiązań wielonienasyconych zawiera tran norweski, olej krokoszowy i sojowy. Dla tych olejów zaobserwowano również największe zmiany liczby jodowej podczas testu przyspieszonego utleniania. Najmniejsze zmiany LJ zaobserwowano natomiast dla oleju z orzecha laskowego i oliwy z oliwek, co jest związane z występowaniem w nich głównie jednonienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych. Łoźna i współpr. (8) oznaczając procentowy udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w olejach, stwierdzili największy udział (ponad 85%) jednonienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych w oleju z orzecha laskowego i oliwie z oliwek, natomiast najwięcej wielonienasyconych kwasów tłuszczowych wśród badanych olejów (około 70%) odnotowali w oleju z orzechów włoskich i pestek winogron. Podczas testu przyspieszonego utleniania największe zmiany liczby nad-tlenkowej stwierdzono w olejach: krokoszowym, z pestek winogron i ryżowym. Równocześnie w tych olejach, stwierdzono jedne z niższych zmian liczby anizydynowej. Fakt ten może świadczyć o spowolnieniu procesów utleniania w tych olejach przez zawarte w nich związki o charakterze antyoksydacyjnym. W oleju krokoszowym, ryżowym, winogronowym i z orzecha włoskiego stwierdzono bowiem najwyższą aktywność antyoksydacyjną ABTS (ryc. 1). Wartość oznaczonej aktywności przeciwutleniającej wzrastała w następującej kolejności: tran norweski<olej z orzecha laskowego<oliwa z oliwek<olej sojowy<olej z pestek dyni<olej z pestek winogron<olej ryżowy<olej z orzecha włoskiego<olej krokoszowy. Zastosowanie metody ABTS umożliwiło oznaczenie zarówno antyoksydantów lipofilowych, jaki i hydrofilowych. W badaniach *Szydłowskiej* i współpr. (9) wykazano, że w olejach tłoczonych na zimno znacznie większy udział w profilu ilościowym przeciwutleniaczy stanowią antyoksydanty lipofilowe niż hydrofilowe. *Kruszewski* i współpr. (10) do oznaczania pojemności antyoksydacyjnej frakcji hydrofilowej olejów stosowali metodę ORAC. Wykazali istnienie bardzo silnej korelacji pomiędzy czasem indukcji, wyznaczonym za pomocą testu Rancimat, a pojemnością przeciwutleniającą wyznaczoną metodą ORAC. Przeprowadzona w naszych badaniach analiza Pearsona, wykazała bardzo wysoką korelację ($r=0,8695$; $p<0,05$) pomiędzy zmianą liczby nad-tlenkowej w teście przyspieszonego utleniania i wartością ABTS. Największe zmiany liczby anizydynowej podczas testu przyspieszonego utleniania stwierdzono dla tranu norweskiego, na co miała wpływ zarówno obecność w nim najmniej wysyconych wiązań wielokrotnych (duża LJ), jak i niska aktywność antyoksydacyjna ABTS. Procesy peroksydacji, aż do powstania końcowych produktów utleniania, w tranie przebiegają bardzo szybko, o czym świadczy jedna z niższych zmian liczby nad-tlenkowej i największa zmiana liczby anizydynowej. Wysoką wartość liczby anizydynowej w olejach rybnych, poddanych testowi termostatowemu stwierdzili również *Jędrzejkiewicz* i *Krygier* (11). W oleju z orzecha laskowego i oliwie z oliwek, pomimo niskiej aktywności antyoksydacyjnej ABTS, zmiany liczby anizydynowej są najmniejsze, co ma związek z niską liczbą jodową, czyli występowaniem w tych olejach kwasów tłuszczowych o większym wysyceniu wiązań. Prace innych autorów również potwierdzają najwyższą, spośród badanych olejów, stabilność oksydacyjną oliwy z oliwek (7). Analiza Pearsona, wykazała wysoką korelację ($r=0,7640$; $p<0,05$) pomiędzy zmianą liczby anizydynowej w teście przyspieszonego utleniania i liczbą jodową.

WNIOSKI

1. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że występujące w olejach nierafinowanych naturalne antyoksydanty hamują procesy jęlczenia tłuszczów na etapie tworzenia nadtlenków lipidowych.

2. Na dalsze procesy oksydacji lipidów i tworzenie wtórnych produktów utleniania, m.in. aldehydów, w głównej mierze ma wpływ stopień nienasycenia wiązań kwasów tłuszczowych występujących w olejach.

E. Kurzeja, M. Kimsa-Dudek, A. Synowiec-Wojtarowicz,
K. Pawłowska-Góral, M. Ocytko, M. Kuźmiak

ASSESSMENT OF THE OXIDATIVE STABILITY AND ANTIOXIDANT CAPACITY
OF SELECTED EDIBLE OILS

Summary

The aim of this study was to assess the effect of antioxidant compounds and degree of saturation of the fatty acids in selected unrefined edible oils on their oxidative stability. The oils were subjected to accelerated oxidation in thermostat at 65°C for 24 days. At the beginning and at the end of test the peroxide (PV), anisidine (AV) and iodine values (IV) were determined. The antioxidant activities were evaluated using ABTS method. The highest antioxidant activity, the highest changes in PV and low changes in AV were found for the following oils: safflower, walnut, rice and grape seed oils. This suggests that the oxidation process is inhibited at the stage of lipid peroxides. The formation of secondary oxidation products including aldehydes mainly depends on degree of unsaturation of the fatty acids. The highest changes in AV and IV and the lowest antioxidant activity were found for Norwegian fish oil. The highest oxidative stability showed olive and hazelnut oils, despite the lower antioxidant activity.

PIŚMIENNICTWO

1. PN-EN ISO 3960:2012: Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczenie liczby nadtlenkowej – Jodometryczne (wizualne) oznaczenie punktu końcowego). – 2. PN-EN ISO 6885:2008: wersja polska – Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczenie liczby anizydynowej). – 3. PN-EN ISO 3961:2006: – Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczenie liczby jodowej). – 4. *Ling S.S.C., Chang S.K., Sia W.C.M., Yim H.S.*: Antioxidant efficacy of unripe banana (*Musa acuminata* Colla) peel extracts in sunflower oil during accelerated storage. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2015; 14(4): 343-356. – 5. *Wolfenden B.S., Willson R.L.*: Radical-cations as reference chromogens in kinetic studies of one-electron transfer reactions; pulse radiolysis studies of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate). *J Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1982; 2: 805-812. – 6. *Abramovic H., Butinar B., Nikolic V.*: Changes occurring in phenolic content, tocopherol composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil during storage. *Food Chem.*, 2007; 104: 903-909. – 7. *Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K.*: Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2006; 2(47): 46-58. – 8. *Łoźna K., Kita A., Styczynska M., Biernat J.*: Skład kwasów tłuszczowych olejów zalecanych w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 2012; 94(4): 871-875. – 9. *Szydłowska-Czeraniak A., Karlovits G., Dianoczki C., Recseg K., Szlyk E.*: Comparison of Two Analytical Methods for Assessing Antioxidant Capacity of Rapeseed and Olive Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008; 85: 141-149. – 10. *Kruszewski B., Fařara P., Ratusz K., Obiedziński M.*: Ocena pojemności przeciwutleniającej i stabilności oksydacyjnej wybranych olejów roślinnych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 2013; 572: 43-52.

11. *Jędrzejkiewicz K., Krygier K.*: Zastosowanie gazów inertnych do poprawy stabilności oksydacyjnej oleju rybiego, rzepakowego i ich mieszaniny. *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2005; 5(60): 248-256. – 12. *Mińkowski K., Grześkiewicz S., Jęrzewska M.*: Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli. *Żywn.*

Nauka Technol. Jakość, 2011; 2(75): 124-135. – 13. *Mińkowski K., Zawada K., Ptasznik S., Kalinowski A.*: Wpływ związków fenolowych nasion na stabilność oksydacyjną i aktywność antyrodnikową wytłoczonych z nich olejów bogatych w puła n-3. *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2013; 4(89): 118-132. – 14. *Cichosz G., Czczot H.*: Stabilność oksydacyjna tłuszczów jadalnych – konsekwencje zdrowotne. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011; 44(1): 50-60. – 15. *Skwarek M., Dolatowski Z.J.*: Jakość ekologicznych olejów tłoczonych na zimno. *Nauka Przyroda Technologie*, 2013; 7(3): 37.

Adres: 41-200 Sosnowiec, ul. Jedności 8.