Renata ZAWIRSKA-WOJTASIAK*, Urszula SAMOTYJA, Anna FRANCUSKIEWICZ

WPŁYW NATURALNYCH PRZECIWUTLENIACZY NA TRWAŁOŚĆ OLEJU SOJOWEGO

Istotnym wyznacznikiem jakości żywności jest bezpieczeństwo zdrowotne, które obok wartości odżywczej, dietetycznej i kalorycznej decyduje o jej walorach zdrowotnych [1]. Aspekt ten nabiera szczególnego znaczenia w przypadku surowców technologicznych i produktów spożywczych zawierających tłuszcze, ze względu na podatność lipidów na procesy oksydacyjne [6].

Z jednej strony naukowcy podkreślają znaczenie żywieniowe wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w diecie [17] i zachęcają do zwiększenia ich udziału w spożyciu tłuszczów ogółem [10], z drugiej strony wskazują na niekorzystne przemiany, które mogą zachodzić w tłuszczach podczas ich obróbki i przechowywania [8]. Produkty utlenienia kwasów tłuszczowych nie tylko obniżają wartość odżywczą pokarmów, ale też mogą być szkodliwe dla zdrowia [4]. Procesom oksydacyjnym towarzyszy powstawanie związków karbonylowych o niskim progu wyczuwalności, co w produkcie spożywczym prowadzi do pogorszenia cech sensorycznych, będących dla konsumenta istotnym kryterium oceny jakości [6]. Wyczuwalne zmiany oksydacyjne mogą stać się ostrzeżeniem, a nierzadko wręcz podstawą do odrzucenia produktu ze względu na bezpieczeństwo dla zdrowia.

Stosowanie przeciwutleniaczy pozwala na opóźnienie zmian oksydacyjnych zachodzących w kwasach tłuszczowych. W obliczu narastającego sprzeciwu konsumentów wobec stosowania syntetycznych dodatków do żywności [5], [13] poszukuje się przeciwutleniaczy naturalnych. Ich źródłem mogą być rośliny przyprawowe, zioła, owoce, warzywa, pestki owoców i warzyw, nasiona zbóż, liście herbaty [14], [15].

Celem pracy była ocena zmian oksydacyjnych, zachodzących w oleju sojowym stabilizowanym przez dodatek ekstraktów roślinnych.

* Renata Zawirska-Wojtasiak jest pracownikiem Akademii Rolniczej w Poznaniu.

1. Materiał badawczy i metodyka badań

Przedmiotem badań był olej sojowy „Kruszwicki", wyprodukowany przez Zakłady Tłuszczowe „Kruszwica" S.A., zakupiony w handlu detalicznym.

Próbki oleju stabilizowano przez dodatek ekstraktów roślinnych:

- ekstraktu z pestek czarnej porzeczki (0,3% w stosunku do masy oleju), uzyskanego na drodze ekstrakcji odtłuszczonych pestek etanolem [12],
- ekstraktów z rozmarynu Stabiloton (Raps, Niemcy), otrzymane od firmy Prowana, rozpuszczonych w etanolu absolutnym:
  - Oil-Soluble (OS), zastosowanego w ilości 0,02% w stosunku do masy oleju,
  - Water-Soluble (WS) – 0,07% w stosunku do masy oleju.

Ilości ekstraktów z rozmarynu OS i WS dobrano tak, aby znajdowała się w nich jednakowa ilość substancji aktywnych, zgodnie z deklaracją producenta. W celu porównania zastosowano syntetyczny przeciwutleniacz – butylohydroksytoluen (BHT, Sigma Aldrich, Niemcy), rozpuszczony w etanolu absolutnym, użyty w ilości 0,02% w stosunku do masy oleju. Olej sojowy, do którego dodano etanol bez przeciwutleniacza, stanowił próbkę kontrolną. Celem usunięcia rozpuszczalnika próbki przedmuchiwano argonem do zaniku zapachu etanolu, po czym przechowywano w zamkniętych słojach o pojemności 1000 cm^3, w ilości po 100 cm^3, w temperaturze 60°C (±1), bez dostępu światła.

Przebieg zmian oksydacyjnych w próbce kontrolnej i próbkach z dodatkiem przeciwutleniaczy oceniano na podstawie badania wyróżników sensorycznych, a także zawartości pierwotnych i wtórnych produktów utleniania, które oznaczono metodami chemicznymi.

Zawartość nadtlenków oznaczano według normy PN-ISO 3960:1996, liczbę anizydynową zgodnie z zaleceniami PN-EN ISO 6885:2001. Oznaczenia przeprowadzono w oleju świeżym oraz po 48, 120, 192 i 312 godzinach inkubacji próbek. Dobór takich warunków miał na celu umożliwienie obliczenia okresów indukcji badanych próbek, wykazania zróżnicowanego wpływu naturalnych przeciwutleniaczy na trwałość oleju sojowego oraz wykazania zmian właściwości przeciwutleniających dodatków podczas różnych etapów trwania testu. Wyniki badań stanowią średnią z dwóch eksperymentów.

Sensoryczną ocenę profilową zapachu badanych prób oleju wykonano na podstawie wcześniej opracowanego leksykonu wyróżników zapachu. Wyróżniki te dobierano na sesjach wstępnych na podstawie międzynarodowego, ujednoliconego słownika określeń [2]. Przedstawiono je w tabeli 1.

Oceny dokonywał zespół dziesięciu oceniających, którzy mieli za zadanie określić natężenie każdego wyróżnika na liniowej skali graficznej o długości 10 cm z zaznaczonymi punktami brzegowymi jako: „niewyczuwalny" i „bardzo intensywny". Próbki prezentowano oceniającym w zamkniętych naczyniach o pojemności 100 cm^3, po ich podgrzaniu do temperatury 40°C.

Tabela 1

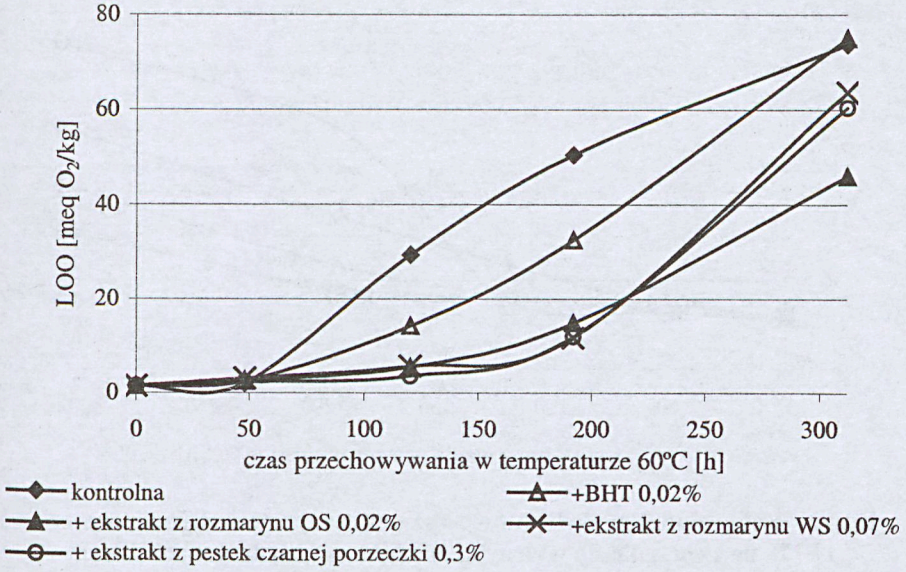
Leksykon wyróżników zapachu oleju sojowego z dodatkiem stosowanych przeciwutleniaczy

Lp.	Wyróżniki zapachu	Określenia
1	kwaśny	cecha zapachowa charakterystyczna dla produktów fermentowanych, jak ocet, jogurt
2	metaliczny	cecha charakterystyczna dla wody z przetrzymywanymi w niej gwoździami
3	słodki	cecha zapachowa charakterystyczna dla waty cukrowej i maltolu
4	zielony	nota typowa dla niektórych jabłek, pokrojonych ogórków, reprezentowana przez trans-2-heksenal
5	utleniony	cecha zapachowa typowa dla starzejącego się (zjełczałego) tłuszczu lub oleju roślinnego
6	stęchły	nota charakterystyczna dla starych piwnic
7	ziemisty	nota zapachowa, przypominająca czerwone buraki lub surowe ziemniaki
8	ziołowy	cecha zapachowa olejku żywicowego lub mieszaniny ziół
9	owocowy	nota charakterystyczna dla owoców, reprezentowana przez maślan etylu
10	fermentacyjny	cecha typowa dla produktów sfermentowanych (owoce) i otrzymanych na drodze fermentacji (surowe drożdżowe ciasto)

Uzyskane wyniki z 30 powtórzeń (10 oceniających × 3 sesje analiz) po interpretacji statystycznej przedstawiono w postaci histogramów lub projekcji graficznej wielowymiarowej analizy danych, w wersji analizy składowych głównych PCA (*principal component analysis*) [16].

2. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ dodatku ekstraktów z rozmarynu, pestek czarnej porzeczki i BHT na tworzenie się nadtlenków w próbkach oleju sojowego. Wszystkie zastosowane przeciwutleniacze hamowały powstawanie pierwotnych produktów utleniania. Najskuteczniejsze okazały się ekstrakty roślinne, które ponad trzykrotnie wydłużały okres indukcji (tab. 2).



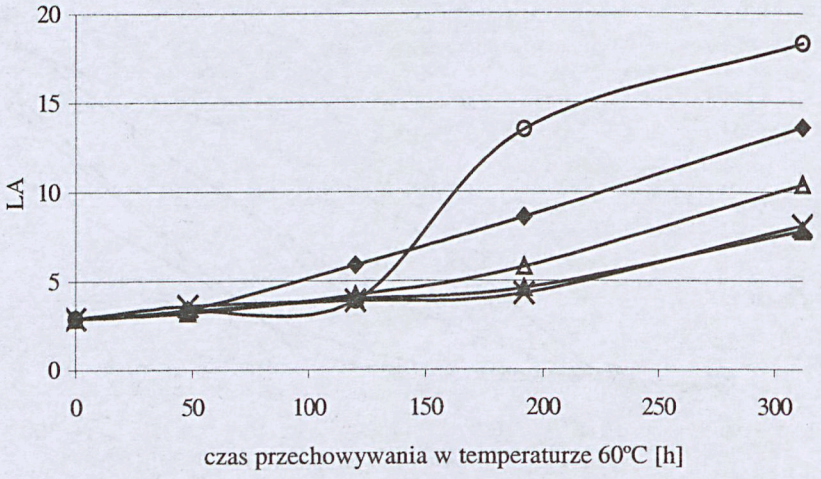
Rys. 1. Wpływ dodatku ekstraktów z rozmarynu, pestek czarnej porzeczki i BHT na tworzenie się nadtlenków w próbkach oleju sojowego

Tabela 2

Aktywność ekstraktów z rozmarynu, pestek czarnej porzeczki i BHT w oleju sojowym

Próbka (*p*)	Okres indukcji *I*	
	(h)	I_p/I_k
Kontrolna *k* (olej sojowy)	48	1,0
+ ekstrakt z rozmarynu OS 0,02%	162	3,4
+ ekstrakt z rozmarynu WS 0,07%	170	3,5
+ ekstrakt z pestki czarnej porzeczki 0,3%	175	3,6
+ BHT 0,02%	82	1,7

Wartości liczby anizydynowej w próbach stabilizowanych ekstraktami rozmarynowymi były znacznie niższe niż w próbie kontrolnej przez cały czas trwania doświadczenia, co wskazuje na bardzo dobre właściwości przeciwutleniające ekstraktów z rozmarynu (rys. 2). Po okresie indukcji w próbach z dodatkiem ekstraktu z pestek czarnej porzeczki nastąpił wyraźny wzrost zawartości związków karbonylowych. Ich zawartość była wyższa niż w próbie kontrolnej, co oznacza, iż ekstrakt z pestek czarnej porzeczki nie tylko nie chronił przed rozpadem nadtlenków, ale również katalizował powstawanie związków karbonylowych. Butylohydroksytoluen opóźniał powstawanie wtórnych produktów utlenienia, był jednak mniej skuteczny niż ekstrakty rozmarynowe.



Rys. 2. Wpływ dodatku ekstraktów z rozmarynu, pestek czarnej porzeczki i BHT na tworzenie się wtórnych produktów oksydacji w próbkach oleju sojowego

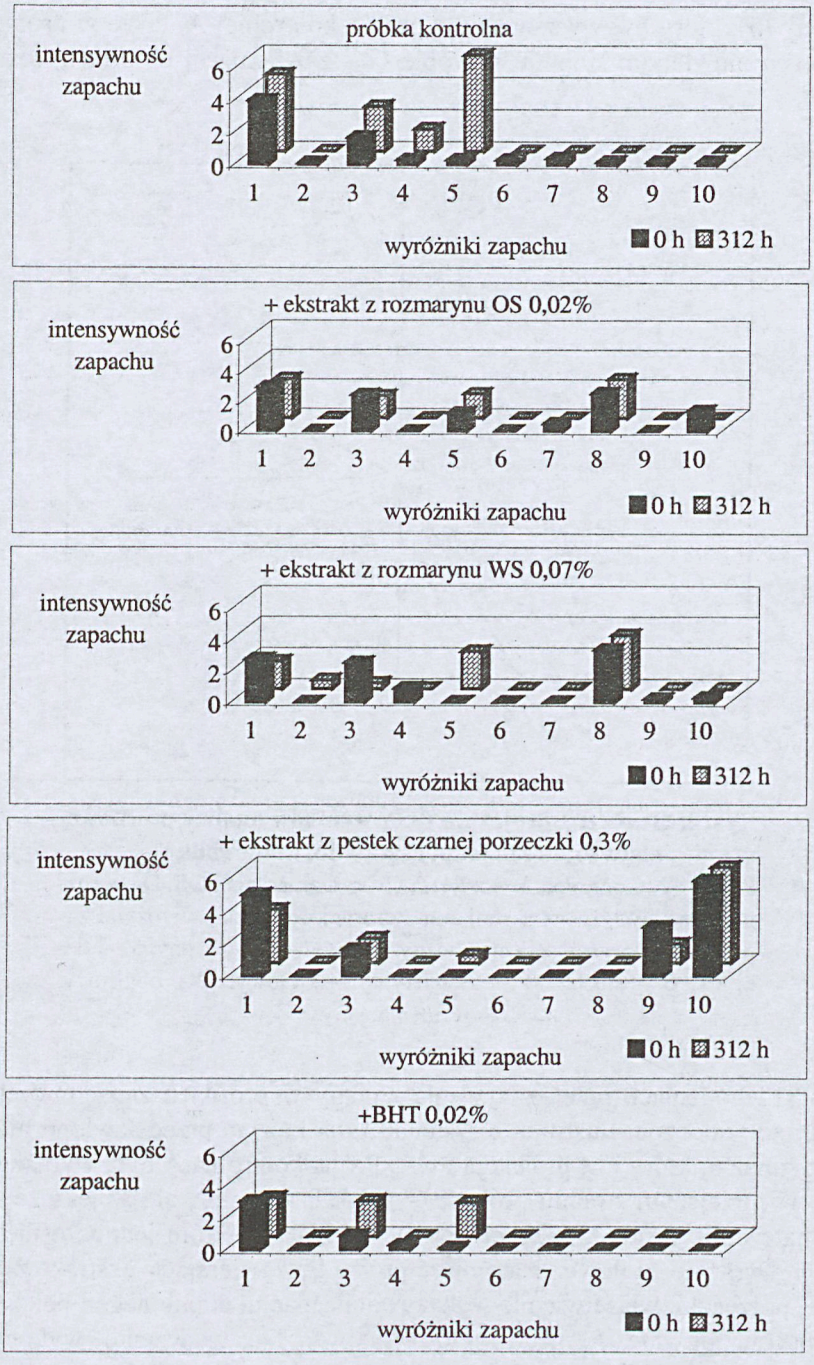
Oznaczenia jak na rys. 1

Aktywność przeciwutleniaczy może zależeć od stosowanej metody. Autorzy prac badawczych podkreślają, iż różne metody pozwalają mierzyć zawartość innych związków, tworzących się na innym etapie oksydacji i zwracają uwagę na to, że wyniki metod, pozwalających monitorować rozpad nadtlenków, bardziej odzwierciedlają zmiany sensoryczne w tłuszczach [7].

Olej sojowy z dodatkiem przeciwutleniaczy oceniano sensorycznie na początku doświadczenia i w czasie przechowywania po 120, 192 i 312 godzinach. Wyniki analizy sensorycznej wskazują na znaczne zróżnicowanie prób, wynikające z dodatku przeciwutleniaczy. Profile zapachowe poszczególnych prób przedstawiono w postaci histogramów na rysunku 3.

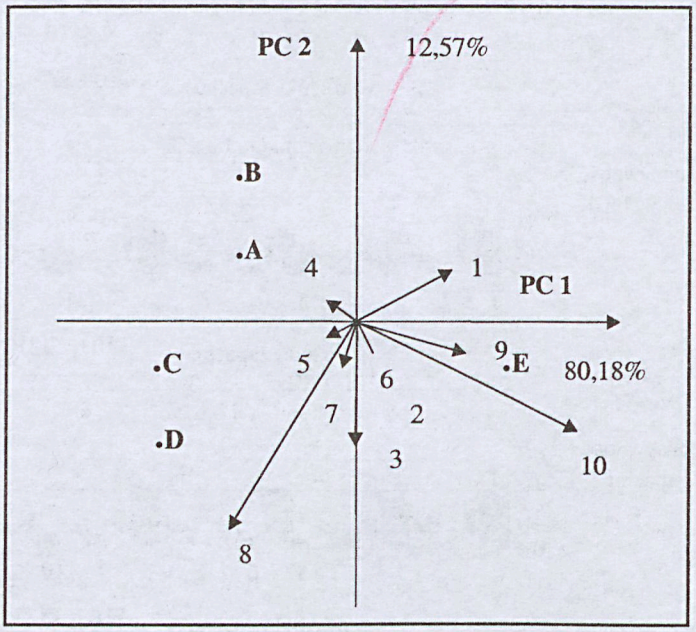
Na początku doświadczenia próba A – kontrolna i B – z dodatkiem BHT miały profil zbliżony, próby C i D – zawierające rozmaryn, podobne do siebie, ale odmienne od pozostałych, o intensywnej nocie ziołowej (wyróżnik 8). Najbardziej charakterystyczna była próba E, zawierająca ekstrakt z pestek czarnej porzeczki, charakteryzująca się wyróżnikiem owocowym (9) i fermentacyjnym (10). Zróżnicowanie to jest bardzo wyraźnie widoczne przy statystycznym porównaniu wszystkich prób metodą PCA, co prezentuje rysunek 4. Decydującymi o zmienności prób były wyróżniki ziołowy (8) i fermentacyjny (10), o najdłuższych wektorach na wykresie, na którym widać trzy typy próbek: względnie bezzapachowe A i B, ziołowe C i D i fermentacyjna próbka E.

W następnych etapach ocen pierwsze zmiany w profilach zapachowych zaobserwowano po 192 godzinach przechowywania. Pojawił się nowy wyróżnik



Rys. 3. Histogramy z oceny profilowej zapachu oleju sojowego
Wyróżniki zapachu: 1 – kwaśny, 2 – metaliczny, 3 – słodki, 4 – zielony, 5 – utleniony, 6 – stęchły, 7 – ziemisty, 8 – ziołowy, 9 – owocowy, 10 – fermentacyjny

utleniony (5), który był wyczuwany w próbie kontrolnej A, także w próbie B – z BHT i w niewielkim stopniu w próbie C – zawierającej ekstrakt z rozmarynu OS.



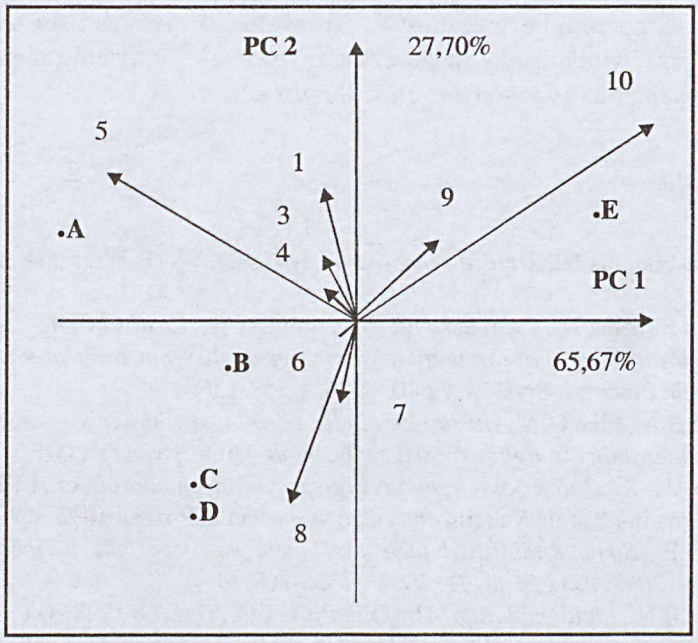
Rys. 4. Graficzna projekcja PCA wyników analizy profilowej oleju sojowego na początku doświadczenia

Próby: A – kontrolna, B – z BHT, C – z rozmarynem OS, D – z rozmarynem WS, E – z ekstraktem z czarnej porzeczki; wyróżniki zapachu: 1 – kwaśny, 2 – metaliczny, 3 – słodki, 4 – zielony, 5 – utleniony, 6 – stęchły, 7 – ziemisty, 8 – ziołowy, 9 – owocowy, 10 – fermentacyjny

Po 312 godzinach przechowywania zmiany w profilach zapachowych były już bardzo widoczne. Ilustrują je rysunek 3, na którym przedstawiono histogramy i rysunek 5, który jest projekcją PCA. Próba kontrolna A była wyraźnie utleniona, w mniejszym stopniu próba B – z BHT, również, ale w jeszcze mniejszym natężeniu, próby C i D, zawierające rozmaryn, które jednocześnie pozostawały wyraźnie ziołowe. Natomiast próba E, zawierająca ekstrakt z pestek czarnej porzeczki, właściwie nie wykazywała zapachu utlenionego i pozostawała w zapachu głównie fermentacyjno-owocowa. Doświadczenie wykonywano dwukrotnie; w drugiej serii badań uzyskano podobne zależności.

Wyniki badań wykazały, że zmiany oksydacyjne rejestrowane sensorycznie najszybciej i najintensywniej przebiegały w próbie kontrolnej, niezawierającej

przeciwutleniaczy. Świadczy to o tym, że dodatek stosowanych w pracy naturalnych przeciwutleniaczy hamował procesy oksydacyjne w przechowywanym oleju sojowym, przy czym najefektywniejszy okazał się ekstrakt rozmarynu. Ekstrakt z czarnej porzeczki bowiem nadawał zbyt intensywny aromat własny, który mógł być przyczyną maskowania sensorycznie wyczuwanych zmian oksydacyjnych, pozornie niestwierdzanych w metodzie profilowania sensorycznego, a oznaczonych metodą chemiczną. W ogóle charakterystyczny aromat własny naturalnych przeciwutleniaczy może w niektórych przypadkach – w zależności od rodzaju produktu, który mają chronić – być ograniczeniem ich zastosowania.



Rys. 5. Graficzna projekcja PCA wyników analizy profilowej oleju sojowego po 312 godzinach przechowywania
Oznaczenie jak na rys. 4

Wykonane badania potwierdzają także wyniki innych badań, że sensoryczna ocena profilowa może być stosowana do śledzenia zmian oksydacyjnych w produktach spożywczych, w tym w olejach [9], [11], i powinna być włączona w monitoring tych zmian [3].

Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że ekstrakty z rozmarynu są źródłem przeciwutleniaczy, wykazujących wysoką aktywność. Skutecznie opóźniały

one zmiany oksydacyjne zachodzące w oleju sojowym, dzięki czemu mogą stanowić alternatywę dla przeciwutleniaczy syntetycznych, takich jak BHT.

2. Dodatek ekstraktu z pestek czarnej porzeczki ograniczał proces powstawania nadtlenków w oleju sojowym, ale nie hamował tworzenia się wtórnych produktów oksydacji w tym substracie tłuszczowym.
3. Wyniki sensorycznej analizy profilowej wykazały, że charakterystyczny aromat własny zastosowanych ekstraktów roślinnych wpływał na zróżnicowanie cech sensorycznych prób oleju od początku trwania eksperymentu. W przypadku prób z dodatkiem ekstraktu z pestek czarnej porzeczki aromat ten mógł być przyczyną maskowania zapachu oksydacyjnego.
4. Z uwagi na poziom bezpieczeństwa zdrowotnego żywności stosowanie naturalnych przeciwutleniaczy może czasem stwarzać zagrożenie nierozpoznania szkodliwych zmian zachodzących w tłuszczach.

Bibliografia

[1] Baryłko-Pikielna N., *Analiza sensoryczna żywności*, WNT, Warszawa 1975, s. 298--300.

[2] Baryłko-Pikielna N., Czarnecki A., Wierzbowski W., *Zastosowanie analizy składowych głównych do interpretacji sensorycznej analizy opisowej produktów żywnościowych*, Przemysł Spożywczy 40, 1986, s. 153-156.

[3] Coppin E.A., Pike O.A., *Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil*, JAOCS 78 (1), 2001, s. 13-17.

[4] Czyżewska K., *Patofizjologiczne podstawy wybranych chorób*, cz. I i II, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 1998, s. 12-13, 50-52.

[5] Diehl J.F., *Some established facts and some new concepts in food toxicology. A review 2002*, Acta Alim. 31, 2002, s. 355-369.

[6] Frankel E.N., *Lipid oxidation*, The Oily Press Ltd., Dundee 1998, s. 11-12.

[7] Frankel E.N., Huang S.W., Aeschbach R., Prior E., *Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion*, J. Agric. Food Chem. 44, 1996, s. 131-135.

[8] Houhoula D.P., Oreopoulou V., Tzia C., *A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating*, JAOCS 79, 2002, s. 133-137.

[9] Jeleń H., Obuchowska M., Zawirska-Wojtasiak R., Wąsowicz E., *Headspace solid phase microextraction use for the characterisation of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality*, J. Agric. Food Chem. 6, 2000, s. 2360-2367.

[10] Masley S.C., *Dietary therapy for preventing and treating coronary artery disease*, Am. Fam. Physican 57, 1998, s. 1299-1306.

[11] Mildner-Szkudlarz S., Jeleń H., Zawirska-Wojtasiak R., Wąsowicz E., *Application of headspace – solid phase microextraction and multivariete analysis for plant oil differentiation*, Food Chem. 83, 2003, s. 515-522.

[12] Pachołek B., Małecka M., *Pestki z czarnej porzeczki jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy*, Rośliny Oleiste – Oilseed Crops 21 (2), 2000, s. 675-682.

[13] Rimal A., Fletcher S.M., McWatters K.H., Misra S.K., Deodhar S., *Perception of food safety and changes in food consumption habits: A consumer analysis*, Int. J. Cons. Stud. 25, 2001, s. 43-52.

[14] Schwarz K., Bertelsen G., Nissen L.R., Gardner P.T., Heinonen M., Hopia A., Huynh-Ba T., Lambelet P., McPhail D., Skibsted L.H., Tijburg L., *Investigation of plant extracts for the protection of processed foods against lipid oxidation. Comparison of antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analysis of the principal antioxidant compounds*, Eur. Food Res. Technol. 212, 2001, s. 319-328.

[15] Six P., *Current research in natural food antioxidants*, INFORM 5, 1994, s. 679-687.

[16] Stampanoni Koeferli Ch.R., *Ujednolicenie słownictwa sensorycznego – definicje wyróżników smakowitości*, Przemysł Spożywczy 4, 1998, s. 36-39.

[17] Wood D.A., Riemersma R.A., Butler S., Thomson M., Macintyre C., Elton R.A., *Linoleic and eicosapentaenoic acids in adipose tissue and platelets and risk of coronary heart disease*, Lancet 1, 1987, s. 177-183.

THE EFFECT OF NATURAL ANTIOXIDANTS ON THE STABILITY OF SOYBEAN OIL

Summary

Lipid oxidation affects not only sensory and nutritional value of food but also food safety. Flavor deterioration may be for consumer a sign of oxidative changes. In this study oxidative deterioration of soybean oil stabilized by plant extracts was evaluated. The course of oxidation was monitored by sensory analysis as well as peroxide and anisidine values measurements. Rosemary extracts were the most active antioxidants. Black-currant seeds extracts was not efficient in inhibiting secondary oxidation products formation. In this case oxidative changes were not recognized by profile analysis because of strong own aroma of black-currant seeds extract.