Maria Małecka

WPŁYW SKWALENU I KWASU FERULOWEGO NA STABILNOŚĆ OKSYDACYJNĄ OLEJU RZEPAKOWEGO

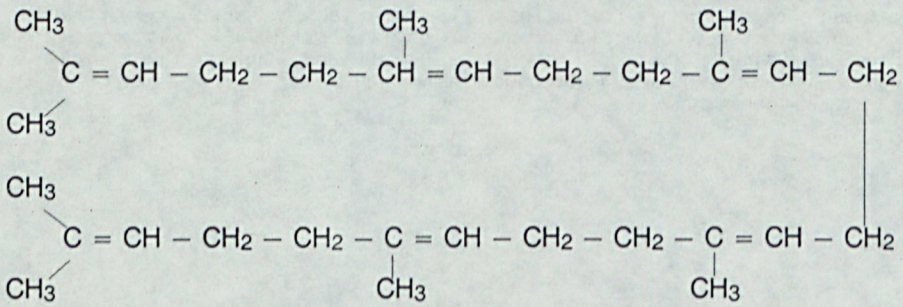
Procesy oksydacyjne są jednym z głównych zagrożeń dla jakości tłuszczów i to zarówno w czasie przechowywania jak i obróbki technologicznej. Podatność tłuszczów na utlenianie zależy od składu i struktury kwasów tłuszczowych oraz od obecności związków przyspieszających lub hamujących ten proces. W świetle danych literaturowych ochronne działanie w stosunku do kwasów tłuszczowych wykazują tokoferole, karotenoidy, fosfolipidy, niektóre kwasy organiczne, aminokwasy i sterole oraz pochodne flawonoidów i fenolokwasów [1-4]. Związki o właściwościach przeciwutleniających występują w olejach roślinnych, ekstraktach kawy, herbaty, łuski kakaowej, owoców cytrusowych, różnych ziół, jak również w mieszaninie produktów reakcji Maillarda [4-9].

W ostatnich latach obserwuje się tendencję do ograniczania stosowania syntetycznych związków przedłużających trwałość tłuszczów i produktów tłuszczowych. Przedmiotem wielu prac badawczych są próby zastosowania naturalnych związków o potencjalnych własnościach przeciwutleniających oraz sprawdzanie ich synergistycznego działania.

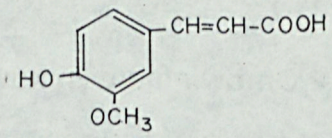
W niniejszej pracy podjęto próbę ustalenia przydatności skwalenu i kwasu ferulowego dla podwyższenia stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego.

Skwalen jest składnikiem frakcji węglowodorowej tłuszczów rybich i roślinnych: Znaczne ilości tego związku wykryto m.in. w olejach z oliwek i kiełków pszenicy. Wg Sims'a i współautorów [10] dodatek swalenu w ilości 0,5% ogranicza zasięg niekorzystnych zmian w oleju z krokosza podczas ogrzewania w temperaturze 180°C.

Kwas ferulowy występuje m.in. w ziarnie zbożowym, kawie, herbacie.



Skwalen



Kwas ferulowy

1.Część doświadczalna

1.1. Przedmiot badań, warianty prób i warunki doświadczenia

Do badań wykorzystano olej rzepakowy niskoerukowy wyprodukowany w Kujawskich Zakładach Przemysłu Tłuszczowego w Kruszwicy. Jako dodatki do oleju zastosowano:

- skwalen (Merck),
- kwas ferulowy (Sigma),
- butylohydroksyanizol (BHA, Merck).

Sporządzono sześć wariantów prób oleju rzepakowego:

- olej rzepakowy (próba kontrolna),
- olej rzepakowy z dodatkiem skwalenu w ilości 0,5%,
- olej rzepakowy z dodatkiem skwalenu w ilości 1%,
- olej rzepakowy z dodatkiem kwasu ferulowego w ilości 0,05%,
- olej rzepakowy z dodatkiem kwasu ferulowego w ilości 0,08%,
- olej rzepakowy z dodatkiem BHA w ilości 0,02%.

Przygotowano po 8 równoległych prób każdego wariantu.
Doświadczenie przeprowadzono w warunkach przyśpieszających proces oksydacji.
Próby olejów ogrzewano przez 18 dni w komorze grzejnej o temperaturze 60°C w otwartych naczyniach szklanych w warstwie o grubości 6 cm. Próby do badań pobierano każdorazowo z nowego naczynia. Przeprowadzono dwie serie analiz stosując olej rzepakowy z tej samej partii.

1.2. Metody

O zasięgu zmian zachodzących w oleju rzepakowym podczas ogrzewania wnioskowano w oparciu o :

- zawartość nadtlenków (L.Lea),
- test z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA) [11],
- zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych oznaczonych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem kwasu heptadekanowego jako wzorca wewnętrznego. Analizy wykonano przy użyciu chromatografu gazowego Varian Aerograph 2800. Warunki rozdziału: wypełnienie – 12% Silar 10 CP/Chromosorb WAW HMDS, tempera-

tura kolumny – 180°C, detektora – 225°C, gaz nośny-azot. Analizowano metylowe estry kwasów tłuszczowych przygotowane wg AOAC [12].

2.Omówienie wyników

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę zmian oksydacyjnych i ocenę stopnia degradacji nienasyconych kwasów tłuszczowych w próbach oleju rzepakowego ogrzewanego w temperaturze 60°C.
Kształtowanie się wartości L.Lea (tabela 1.) wskazuje na intensywny przebieg zmian oksydacyjnych w ogrzewanym oleju. Dodatek przeciwutleniaczy hamował tempo tworzenia się nadtlenków i powodował wydłużenie okresu indukcji o około 3-4 dni w porównaniu do prób kontrolnych. Najniższą zawartością nadtlenków charakteryzowały się próby oleju rzepakowego z dodatkiem BHA i kwasu ferulowego. Skwalen wykazywał nieco mniejszą efektywność ochronną niż dwa pozostałe przeciwutleniacze.

Tabela 1. Zawartość nadtlenków (L.Lea) w próbach oleju rzepakowego podczas ogrzewania w temp. 60°C

Próby	Czas ogrzewania (dni)								
	0	4	6	7	8	9	10	14	18
olej rzepakowy próba kontrolna	0,53	0.85	7,10	8,90	16,30	21,77	30,27	52,27	75,88
olej rzepakowy + skwalen 0,5%	0,55	0,80	2,52	5,08	8,72	11,67	13,43	37,80	60,52
olej rzepakowy + skwalen 1%	0,56	0,76	2,48	4,32	8,50	11,47	13,20	37,83	59,13
olej rzepakowy + kwas ferulowy 0,05%	0,58	0,90	1,75	4,20	7,35	9,58	11,82	33,47	55,60
olej rzepakowy + kwas ferulowy 0,08%	0,55	0,85	1,82	3,86	7,02	9,22	11,83	34,17	53,79
olej rzepakowy + BHA 0,02%	0,54	0,90	1,82	2,33	7,55	9,87	11,20	34,35	53,90

Tworzeniu się nadtlenków w oleju towarzyszyły wtórne przemiany tych połączeń, o czym świadczy kształtowanie się wartości testu z TBA w miarę upływu czasu ogrzewania prób (tabela 2.). Proces powstawania nadtlenków przebiegał szybciej niż proces ich rozpadu. Dodatek przeciwutleniaczy hamował zarówno reakcje tworzenia nadtlenków jak i wtórnych produktów utleniania. Najwyższą efektywność ochronną wykazywał BHA i kwas ferulowy, szczególnie w stężeniu 0,08%.
Zmiany ilościowe kwasów tłuszczowych w próbach oleju rzepakowego ilustrują dane w tabeli 3. Na uwagę zasługuje spadek zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych o 18 atomach węgla w miarę upływu czasu ogrzewania prób. Największe zmiany ilościowe obserwowano w kwasach o szczególnej wartości biologicznej – linolowym i linolenowym. Po 18 dniach

ogrzewania w temperaturze 60°C zawartość tych kwasów w próbach kontrolnych oleju rzepakowego obniżyła się odpowiednio o około 20 i 30%. Równolegle obserwowano niewielki wzrost zawartości kwasu stearynowego w próbach.

Tabela 2. Wartości testu z TBA w próbach oleju rzepakowego podczas ogrzewania w temp.60°C

Próby	Czas ogrzewania (dni)					
	0	4	7	10	14	18
olej rzepakowy próba kontrolna	0,005	0,045	0,080	0,140	0,208	0,362
olej rzepakowy + skwalen 0,5%	0,005	0,034	0,051	0,119	0,146	0,232
olej rzepakowy + skwalen 1%	0,009	0,038	0,060	0,100	0,152	0,215
olej rzepakowy + kwas ferulowy 0,05%	0,010	0,042	0,058	0,1000	0,162	0,244
olej rzepakowy + kwas ferulowy 0,08%	0,010	0,400	0,060	0,092	0,139	0,228
olej rzepakowy + BHA 0,02%	0,008	0,060	0,077	0,157	0,157	0,235

Tabela 3. Ilościowy skład kwasów tłuszczowych prób oleju rzepakowego podczas ogrzewania w temperaturze 60°C (mg/ 1 g oleju)

Próby	Czas ogrzewania	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{20:1}$
o.rzepakowy nie ogrzewany		54,2	13,1	604,5	218,2	94,4	19,5
pr kontrolna	4 dni	55,5	14,2	604,5	215,8	90,1	19,6
+ skwalen 0,5%		52,9	14,2	603,1	217,5	92,5	19,9
+ skwalen 1,0%		53,0	14,1	601,3	216,3	93,1	19,7
+ kw. ferul 0,05%		53,6	14,3	603,4	217,0	93,4	18,9
+ kw. ferul 0,08%		54,0	13,9	604,9	216,2	92,5	19,0
+ BHA 0,02%		54,2	14,3	602,7	216,1	91,0	17,8
pr kontrolna	10 dni	54,9	17,2	605,8	189,7	78,08	21,1
+ skwalen 0,5%		55,8	14,0	600,2	199,8	82,1	18,7
+ skwalen 1,0%		55,9	15,2	599,4	205,0	85,6	16,7
+ kw. ferul 0,05%		54,8	14,9	600,3	208,1	84,3	17,4
+ kw. ferul 0,08%		55,3	14,8	601,3	208,0	84,3	16,9
+ BHA 0,08%		54,9	14,1	602,9	210,5	83,8	18,3
pr kontrolna	14 dni	56,4	16,3	583,1	175,0	68,5	18,2
+ skwalen 0,5%		55,2	14,8	593,0	190,1	75,5	18,0
+ skwalen 1,0%		54,9	14,2	598,2	189,6	75,4	17,9
+ kw. ferul 0,05%		56,1	15,4	598,0	200,2	79,8	17,0
+ kw. ferul 0,08%		53,8	14,8	601,0	202,0	85,9	16,7
+ BHA 0,02%		54,9	14,0	597,4	200,9	82,3	16,9
pr kontrolna	18 dni	48,7	17,7	545,2	170,4	65,7	15,1
+ skwalen 0,5%		47,8	15,9	556,5	183,8	75,0	15,8
+ skwalen 1,0%		46,9	15,1	555,8	186,0	74,2	14,0
+ kw. ferul 0,05%		48,7	16,9	562,0	190,3	76,8	14,0
+ kw. ferul 0,08%		47,4	17,1	568,5	195,5	77,5	14,0
+ BHA 0,02%		47,1	14,0	565,0	189,1	79,1	14,7

Dodatek skwalenu, kwasu ferulowego i BHA hamowały tempo degradacji nienasyconych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Spadek zawartości kwasu linolowego w próbach z dodatkiem przeciwutleniaczy był o 40-50% mniejszy niż w próbach kontrolnych. Po 18 dniach ogrzewania w temperaturze 60°C najwyższą zawartością kwasów linolowego i linolenowego charakteryzowały się próby z dodatkiem BHA i kwasu ferulowego.

3.Wnioski

1. Dodatek skwalenu i kwasu ferulowego podwyższał stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego podczas ogrzewania w temperaturze 60°C, przy czym najwyższą efektywność ochronną, równą w przybliżeniu efektywności BHA, wykazywał kwas ferulowy w stężeniu 0,08%.
2. Zastosowane przeciwutleniacze hamowały tempo degradacji nienasyconych kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym podczas ogrzewania w temperaturze 60°C.
3. W warunkach doświadczenia dodatek skwalenu, kwasu ferulowego i BHA spowodowały wydłużenie okresu indukacji w procesie oksydacji oleju rzepakowego o 3-4 dni.
4. W oleju rzepakowym ogrzewanym w temperaturze 60° zachodziły intensywnie przemiany oksydacyjne.

Literatura

1. C.Kroschel, C.Grunert, C.Frantke (1973) : *The Importance of Carotene to the Fat Industry.* Lebensmitt. Ind. **20**, 317.
2. C.Rhee, D.H.Kim (1975) : *Antioxidant Activity of Acetone Extracts Obtained from a Caramelization Type Browning Reaction.* Food Technol. **28**, 60.
3. T.Riisom, R.J.Sims, J.A.Fioriti (1980) : *Effect of Amino Acids on the Autooxidation of Sunflower Oil.* JAOCS **57**, 354.
4. D.E.Pratt, E.E.Miller (1984) : *Flavonoid Antioxidant in Spanish Peanuts.* JAOCS **61**, 1064.
5. T.Gutfinger (1981) : *Poliphenols in Olive Oil.* JAOCS **58**, 966.
6. S.S.Chang, C.S.Matijasewic, C.L.Huang (1977) : *Natural Antioxidants from Rosemary.* J.Food Sci. **42**, 1102.
7. R.Dugan (1980) : *Natural Antioxidants* [w:] *Autooxidation in Food and Biological Systems.* Red. M.Simic, M.Karel. Plenum Press. New York, London s.261.
8. T.Takagi, T.Iida (1980) : *Antioxidants for Fats and Oils from Canary Seeds.* JAOCS **57**, 326.
9. S.Z.Dziedzic, B.J.Hudson (1984) : *Phenolic Acids and Related Compounds as Antioxidants.* Food Chem. **14**, 54.
10. R.J.Sims, J.A.Fioriti, M.J.Kanuk (1972) : *Sterol Additives as Polymerizations Inhibitors for Frying Oils.* JAOCS **49**, 298.
11. A.Rutkowski, K.Krygier (1979) : *Technologia i analiza tłuszczów jadalnych.* Skrypty SGGW AR Warszawa, s. 216.
12. *AOAC Official Methods of Analyses* (1984). Red. S.Williams, nr 28.053.

Maria Małecka

WPŁYW SKWALENU I KWASU FERULOWEGO NA STABILNOŚĆ OKSYDACYJNĄ OLEJU RZEPAKOWEGO

SUMMARY

The effect was studied of squalene and ferulic acid on the oxidative stability of rapeseed oil heated at 60°C with changes in the contents of peroxides, unsaturated fatty acida and values of TBA-test as the basis for concludind.

The addition of both squalene and ferulic acid increased the oxidative stability of rapeseed oil, but ferulic acid in concentration 0.08% was the most effective, its protective properties being equal to those of BHA.

РЕЗЮМЕ

Исследовалось влияние сквалена и феруловой кислоты на окислительную стабильность рапсового масла при обогреве при температуре 60°С. О степени окислительных изменений, произошедшых в пробах, позволили судить содержание перекисей, тест с тиобарби-туровой кислотой и содержание ненасыщенных жирных кислот.

Добавка сквалена и феруловой кислоты способствовала повышению окислительной стабильности рапсового масла, обогреваемого при температуре 60°С, причем наиболее высокой защитной эффективностью, близкой эффективности бутилгидроксианизола, обладала феруловая кислота в концентрации 0,08%.