

Elżbieta Kondratowicz-Pietruszka

Lidia Ostasz

Wpływ modelowych czynników fizycznych na dynamikę przemian oksydacyjnych olejów tłoczonych na zimno*

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu temperatury i naświetlania promieniami UV na dynamikę oksydacji wybranych olejów tłoczonych na zimno. Oznaczono skład kwasów tłuszczowych olejów oraz liczby charakterystyczne. Próbkę olejów ogrzewano w temperaturach 80°C, 100°C i 110°C bez naświetlania promieniami UV oraz po naświetlaniu. Do określenia zmian oksydacyjnych oleju wykorzystano pomiar liczby nadtlencowej w czasie ogrzewania. Wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania olejów stwierdzono wzrost wartości tej liczby. Badane procesy zachodziły z różną dynamiką, co potwierdzają wartości stałych szybkości oraz stosunki tych stałych. Obliczono odchylenie wartości doświadczalnych od teoretycznych dla funkcji opisowych, a także okresy stabilności prób olejów ogrzewanych w podanych temperaturach i ogrzewanych po poprzednim naświet-

Elżbieta Kondratowicz-Pietruszka, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Wydział Towaroznawstwa i Zarządzania Produktem, Katedra Chemii Ogólnej, ul. Rakowicka 27, 31-510 Kraków, e-mail: kondrate@uek.krakow.pl

Lidia Ostasz, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Wydział Towaroznawstwa i Zarządzania Produktem, Katedra Chemii Ogólnej, ul. Rakowicka 27, 31-510 Kraków, e-mail: lidia.ostasz@uek.krakow.pl

* Artykuł powstał w wyniku realizacji projektu badawczego 075/WT-KChO/01/2017/S/7075, finansowanego ze środków przyznanych Wydziałowi Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie w ramach dotacji na utrzymanie potencjału badawczego.

tleniu promieniami UV. Stwierdzono, że zarówno wzrost temperatury, jak i naświetlenie powoduje znaczne skrócenie okresu stabilności badanych olejów.

Słowa kluczowe: oleje tłoczone na zimno, utlenianie olejów, stałe szybkości, okres stabilności.

Klasyfikacja JEL: A12.

1. Wprowadzenie

Obecnie na świecie zmienił się pogląd dotyczący żywienia człowieka. Powrót do naturalnych składników w żywności sprawił, że zarówno konsumenci, jak i naukowcy zwrócili uwagę na oleje roślinne otrzymywane w drodze tłoczenia. Zaczęto przywiązywać większą wagę do jakości, pochodzenia, właściwości i walorów smakowych tych produktów [Zagrodzki i Starek 2012]. Oleje tłoczone na zimno, mimo krótszego okresu przydatności do spożycia, zawierają w swoim składzie więcej składników bioaktywnych niż oleje rafinowane [Neřderal i in. 2012, Saldaña i Martínez-Monteaęudo 2013]. Oleje te można zaliczyć do żywności funkcjonalnej, stanowią one bowiem bogate źródło antyoksydantów, takich jak: tokoferole, związki polifenolowe, karotenoidy i skwalen, przez co wykazują wysoką aktywność przeciwutleniającą [Obiedzińska i Waszkiewicz-Robak 2012]. W zależności od rodzaju olejów ich skład chemiczny jest bardzo zróżnicowany [Kondratowicz-Pietruszka 2012, 2016].

Oleje tłoczone na zimno są bogatym źródłem monoenowych kwasów tłuszczowych (MUFA) i polienowych kwasów tłuszczowych (PUFA), w tym niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) z grupy *n*-3 i *n*-6, o cennych właściwościach odżywczych i żywieniowych [Thakkar 2014, Orsavova i in. 2015]. Kwasy tłuszczowe (FA) należące do rodziny *n*-3 przyczyniają się do zmniejszenia ryzyka wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych poprzez obniżenie poziomu triacylogliceroli oraz cholesterolu frakcji LDL we krwi [Rabrenović i in. 2014, Swanson, Block i Mousa 2012].

Istotne znaczenie w diecie człowieka mają wzajemne proporcje kwasów szeregu *n*-6 i *n*-3, które mają wpływ na prawidłowość przemian metabolicznych w organizmie [Ostasz i Kondratowicz-Pietruszka 2011]. Wartość stosunku kwasów *n*-6/*n*-3 powinna być możliwie niska, a za optimum uznaje się stosunek tych kwasów równy ok. 4–5:1.

Ze względu na budowę chemiczną, niską zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) oraz wysoką zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych (UFA), oleje tłoczone na zimno łatwo ulegają procesowi utleniania [Saldaña i Martínez-Monteaęudo 2013]. Szybkość przemian degradacyjnych zależy głównie od profilu kwasów tłuszczowych oraz obecności składników frakcji nieglicero-

lowej mających działanie pro- i przeciwutleniające [Ng i in. 2013]. Utlenianie powoduje zmniejszenie zawartości korzystnych żywieniowo związków oraz przekształcenie ich w szkodliwe dla zdrowia człowieka produkty utlenienia. Związki te charakteryzują się dużą aktywnością, niszczą błony komórkowe, mogą także działać mutagennie, prowadząc do tworzenia się nowotworów. Dlatego też jednym z najważniejszych wyróżników jakości olejów jest ich stabilność oksydacyjna, czyli odporność na proces utleniania [Mińkowski, Grześkiewicz i Jerzewska 2011].

Analizę stabilności oksydacyjnej można prowadzić za pomocą wielu metod [Candeia i in. 2011, Wroniak i Cenker 2015]. Czynnikiem zmniejszającymi stabilność oksydacyjną olejów wykorzystywanymi w testach są podwyższona temperatura oraz promieniowanie UV [Vaidya i Eun 2013, Saldaña i Martínez-Montegudo 2013].

Celem badań było określenie wpływu temperatury i naświetlania promieniami UV na dynamikę oksydacji wybranych olejów tłoczonych na zimno na podstawie zmian wartości liczby nadtlenkowej oraz wyznaczenie okresu stabilności olejów.

2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań były oleje tłoczone na zimno firmy Oleofarm z serii „Oleje świata”, w butelkach z ciemnego szkła o pojemności 250 ml. Badanym olejom przypisano następujące symbole: A – olej z awokado, D – olej z pestek dyni, L – olej z orzechów laskowych, W – olej z orzechów włoskich.

W pierwszym etapie badań próbki olejów o pojemności 200 cm³ przelano do szalek Petriego o średnicy 20 cm. Szalki z olejem umieszczono w termostacie i ogrzewano w temperaturach 80°C, 100°C i 110°C, bez dostępu światła. Dobór wymienionych temperatur miał na celu określenie przydatności badanych olejów do obróbki kulinarnej, w tym ich stabilności. Jednocześnie zwrócono uwagę, na podstawie zmian wartości liczby nadtlenkowej w czasie ogrzewania w poszczególnych temperaturach, że nastąpiła zmiana mechanizmu przyrostu wodoronadtlenków.

W drugim etapie badań próbki olejów przed umieszczeniem w termostacie poddano naświetlaniu promieniami UV. Czas naświetlania wynosił 60 min. Czas ogrzewania próbek olejów w poszczególnych temperaturach w obu etapach badań wynosił 8 godz. Próbkę do oznaczania liczby nadtlenkowej były pobierane co 1 godz.

W celu zdefiniowania badanych olejów oznaczono w nich wartości początkowe liczb charakterystycznych: nadtlenkowej (*LN*) [PN-ISO 3960:2012], kwasowej (*LK*) [PN-ISO 660:2010], jodowej (*LI*) [PN-ISO 3961:2013] i anizydynowej (*LA*) [PN-EN ISO 6885:2016]. Na podstawie wartości liczby anizydynowej i liczby nadtlenkowej obliczono wartość wskaźnika Totox. Oznaczono także profil

kwasów tłuszczowych zgodnie z normą [PN-EN ISO 12966-4:2015], w wersji z BF_3 . Kwasy tłuszczowe analizowano w postaci estrów metyloowych w sposób opisany w normie. Analizę wykonano na chromatografie gazowym SRI 8610C z kolumną Restek RTX-2330 $l = 105$ m, $\varnothing = 0,25$ mm z detektorem FID z użyciem wodoru jako gazu nośnego. Jako wzorzec zastosowano Food Industry FAME Mix firmy Restek, nr kat. 35077, będący mieszaniną 37 estrów metyloowych kwasów tłuszczowych.

Wyznacznikiem postępu reakcji oksydacji tłuszczu było oznaczenie wartości liczby nadtlencowej w ogrzewanych próbkach bez naświetlania promieniami UV i po naświetlaniu. Wyniki będące przedmiotem analizy stanowią średnią arytmetyczną z trzech powtórzeń.

3. Analiza wyników badań

W tabeli 1 przedstawiono wartości początkowe liczb charakterystycznych olejów z awokado (A), pestek dyni (D), orzechów laskowych (L) i orzechów włoskich (W).

Tabela 1. Wartości początkowe liczb charakterystycznych olejów

Oleje	<i>LK</i> , mg KOH/g	<i>LI</i> , g $\text{I}_2/100$ g	<i>LN</i> , mEq O_2/kg	<i>LA</i>	Wskaźnik Totox, mEq O_2/kg
A	1,85±0,05	128,5±0,5	2,860,2	4,40±0,06	10,11
D	2,00±0,05	141,9±1	2,550,2	7,74±0,06	12,83
L	0,70±0,05	94,5±2,5	1,090,04	2,74±0,05	4,92
W	2,30±0,05	143,8±1	1,270,04	5,18±0,06	7,72

Źródło: opracowanie własne.

Uzyskane wartości liczby kwasowej *LK* (0,70–2,30 mg KOH/g) nie przekroczyły określonego w normie dopuszczalnego poziomu 4 mg KOH/g oleju tłoczonego na zimno. Oznacza to, że wszystkie oleje były świeże. Zbliżony zakres wartości *LK* w oleju z orzechów laskowych, wynoszący 2,1–2,4 mg KOH/g dla różnych odmian leszczyny, podają H. Ciemnińska i K. Ratusz [2012]. Podobne wartości tego parametru dla oleju z awokado (1,17 mg KOH/g), orzechów włoskich (3,35 mg KOH/g) oraz pestek dyni (2,18 mg KOH/g) podają M. Wroniak i J. Cenker [2015]. Nieco niższe wartości (0,83–1,15 mg KOH/g) dla oleju tłoczonego z pestek dyni uzyskali V. Vujasinovic i in. [2010]. Natomiast w oleju z orzechów włoskich wartość liczby kwasowej może być znacznie niższa i wynosić 0,08 mg KOH/g [Martínez i in. 2013].

Oleje w zależności od surowca, z którego są pozyskiwane, miejsca jego pochodzenia, warunków uprawy itd. różnią się w określonych granicach składem kwasów tłuszczowych, a zatem również liczbą jodową [Kondratowicz-Pietruszka 2015]. Przeprowadzone badania potwierdziły tę zależność. Uzyskane wartości liczby jodowej w oleju z pestek dyni w przedziale podawanym przez innych autorów (105,10–153,66 g I₂/100 g) odpowiadają wartościom uzyskanym w niniejszym opracowaniu (tabela 1) [Moo-Huchin i in. 2013].

Początkowe wartości liczb nadtlenkowych nie przekroczyły wartości określonych w normie PN-ISO 3960:2012 (15 mEq O₂/kg oleju). Zbliżoną wartość liczby nadtlenkowej olejów z orzechów laskowych (1,1 mEq O₂/kg), orzechów włoskich (0,9 mEq O₂/kg) i oleju z awokado (1,2 mEq O₂/kg) podają S.R.P. Madawala i in. [2012]. Natomiast w przypadku oleju z pestek dyni otrzymano zbliżone wyniki do opublikowanych w pracy [Rezig i in. 2012], tj. 2,33 mEq O₂/kg, oraz w pracy [Vujasinovic i in. 2010], tj. 1,58–2,99 mEq O₂/kg. Wartości liczby nadtlenkowej oleju z orzecha włoskiego są zbliżone do wartości podanych przez B. Vaidya i J.B. Eun [2013], które wynosiły 1,27 mEq O₂/kg.

Wartości początkowe liczby anizydynowej w badanych olejach wahały się w granicach 2,74–7,74. Najmniej wtórnych produktów utlenienia zawierał olej z orzechów laskowych, najwięcej olej z pestek dyni.

Oleje roślinne stanowią bogate źródło nienasyconych kwasów tłuszczowych w porównaniu z tłuszczami zwierzęcymi. W zależności od procentowej zawartości poszczególnych kwasów w cząsteczce tłuszczu mają różną wartość odżywczą i charakteryzują się odmiennymi właściwościami. W niniejszej pracy wartość odżywczą badanych olejów oceniono, wyznaczając profil kwasów tłuszczowych oraz udział (% m/m) poszczególnych grup kwasów tłuszczowych.

W tabeli 2 przedstawiono profil kwasów tłuszczowych w badanych olejach, z uwzględnieniem kwasów SFA, MUFA oraz PUFA. Wyniki przeprowadzonej analizy wykazały, że udział nasyconych kwasów tłuszczowych w badanych olejach wynosił od 9,25% w oleju z orzechów laskowych do 21,04% w oleju z awokado. Wysoki udział nasyconych kwasów tłuszczowych stwierdzono również w oleju z pestek dyni i orzecha włoskiego, odpowiednio 18,58% i 19,24%, dominował wśród nich kwas palmitynowy (C_{16:0}).

Zawartość monoenowych kwasów tłuszczowych w badanych olejach wynosiła od 20,08% w oleju z orzechów włoskich do 80,85% w oleju z orzechów laskowych. Największą ich zawartość wykazano w oleju z orzechów laskowych – na poziomie 80,66% oraz w oleju z awokado – 58,60%.

Polienowe kwasy tłuszczowe w największym stopniu determinują wartość odżywczą tłuszczów. W niniejszych badaniach zawartość kwasów polienowych w analizowanych olejach wynosiła od ok. 9,81% do 61,68%. Najmniejszą zawartość tych kwasów odnotowano w oleju z orzechów laskowych i oleju z awokado,

a największą w oleju z orzechów włoskich i oleju z pestek dyni. Wśród polienowych kwasów tłuszczowych istotną grupę stanowią niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, do których zalicza się m.in. kwas linolowy (LA, *n*-6) i kwas lino- lenowy (ALA, *n*-3). Wszystkie analizowane oleje odznaczają się podobną, niską zawartością polienowych kwasów tłuszczowych z grupy *n*-3 (0,19–0,48%).

Tabela 2. Profil kwasów tłuszczowych w badanych olejach

Kwasy tłuszczowe, % (m/m)	Oleje			
	A	D	L	W
C _{16:0}	21,04	13,70	6,72	6,67
C _{18:0}	–	4,88	2,53	1,87
C _{20:0}	–	–	–	10,7
SFA	21,04	18,58	9,25	19,24
C _{16:1} (<i>cis</i> -9)	9,38	–	0,19	–
C _{18:1} (<i>cis</i> -9)	58,60	27,97	80,75	20,08
MUFA	67,98	27,97	80,94	20,08
C _{18:2} (<i>cis</i> -9,12)	10,50	53,10	9,60	60,40
C _{18:3} (<i>cis</i> -6,9,12)	–	0,16	–	–
C _{18:3} (<i>cis</i> -9,12,15)	0,48	0,19	0,21	0,28
PUFA	10,98	53,45	9,81	60,68
<i>n</i> -6/ <i>n</i> -3	21,88	280,32	45,71	215,71

Źródło: opracowanie własne.

Wszystkie oleje charakteryzowały się typowym dla badanych produktów profilem kwasów tłuszczowych, podobnym do prezentowanych w wielu pracach badawczych. Podane w tabeli 1 wyniki dotyczące olejów z awokado, pestek dyni i orzechów laskowych są zbieżne z wartościami podanymi w pracy [Łoźna i in. 2012]. Wynosiły one odpowiednio: SFA 17,6% i 18,8%, 9,8%; MUFA 70,1%, 33,4%, 76,7%; PUFA 12,3%, 47,8%, 13,5%. Różni się natomiast profil kwasów tłuszczowych oleju z orzecha włoskiego (SFA 9,5%; MUFA 18,6%, PUFA 71,9%). Bardzo zbliżone wyniki do wartości podanych w tabeli 1 dotyczące kwasów SFA w oleju z orzecha włoskiego (19,1%) przedstawili w swojej pracy B. Vaidya i J.B. Eun [2013].

Podobne wyniki składu kwasów tłuszczowych w oleju z awokado i z orzechów laskowych uzyskali N. Vingerling i in. [2010]. Jednocześnie oznaczyli oni skład kwasów tłuszczowych w oleju z orzecha włoskiego wynoszący odpowiednio: SFA 10,4%, MUFA 17,2% oraz PUFA 71,4%. Podobne jak w niniejszej pracy zawartości grup kwasów tłuszczowych w oleju z awokado oznaczono w pracach

[Berasategi i in. 2012] oraz [Santana i in. 2015]. Ilość nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych w oleju z orzechów laskowych była zbliżona do oznaczonych w pracy [Ciemniewska i Ratusz 2012].

Dla oleju z pestek dyni w pracy [Bardaal i in. 2016] podano następujące wartości: SFA 18,58%, MUFA 26,57%, PUFA 57,06%. Podobne wyniki przedstawiono w pracach [Rezig i in 2012] i [Nawirska-Olszańska i in. 2013].

We wszystkich analizowanych olejach dla stosunku kwasów tłuszczowych $n-6/n-3$ stwierdzono znaczne przekroczenie wartości zalecanej (4–5 : 1). Dla oleju z awokado i orzechów laskowych podane w pracy [Santana i in. 2015] wartości stosunku kwasów $n-6/n-3$ wynosiły odpowiednio 19,0, 35,9; są one zbliżone do wartości wyznaczonych i obliczonych w niniejszej pracy (tabela 2). Wartość stosunku kwasów tłuszczowych $n-6/n-3$ dla oleju z pestek dyni wyznaczona przez K. Łoźną i in. [2012] wynosiła 95,9. Jest to wynik znacznie niższy od wyniku uzyskanego w niniejszej pracy (tabela 2). Należy jednak mieć na uwadze wpływ na udział poszczególnych kwasów tłuszczowych warunków klimatycznych, pogodowych, siedliskowych oraz stopnia dojrzałości owoców [Kondratowicz-Pietruszka 2015].

Zgodnie z wyznaczonym profilem kwasów tłuszczowych oleje z orzecha włoskiego oraz pestek dyni zostały zaliczone do olejów bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe.

Na podstawie procentowej zawartości kwasów tłuszczowych – oleinowego $C_{18:1}$, linolowego $C_{18:2}$ i linolenowego $C_{18:3}$, oblicza się utlenialność, stosując następujący wzór [Cosgrove i in. 1987]:

$$Utl. = \frac{0,02 \cdot C_{18:1} + 1 \cdot C_{18:2} + 2 \cdot C_{18:3}}{100}.$$

Jest to wartość służąca do określenia szybkości utleniania olejów. Utlenialność związana jest przede wszystkim z zawartością kwasu oleinowego, którego wyższy udział powoduje mniejszą podatność na utlenianie. Istotne znaczenie ma również zawartość kwasu linolenowego, którego zbyt duży udział w oleju wpływa na wzrost utlenialności [Cosgrove i in. 1987]. Świadczą o tym obliczone wartości utlenialności badanych olejów, które wynoszą:

- dla oleju z orzechów włoskich $Utl._W = 0,6236$,
- dla oleju z pestek dyni $Utl._D = 0,5436$,
- dla oleju z awokado $Utl._A = 0,1263$,
- dla oleju z orzechów laskowych $Utl._L = 0,1163$.

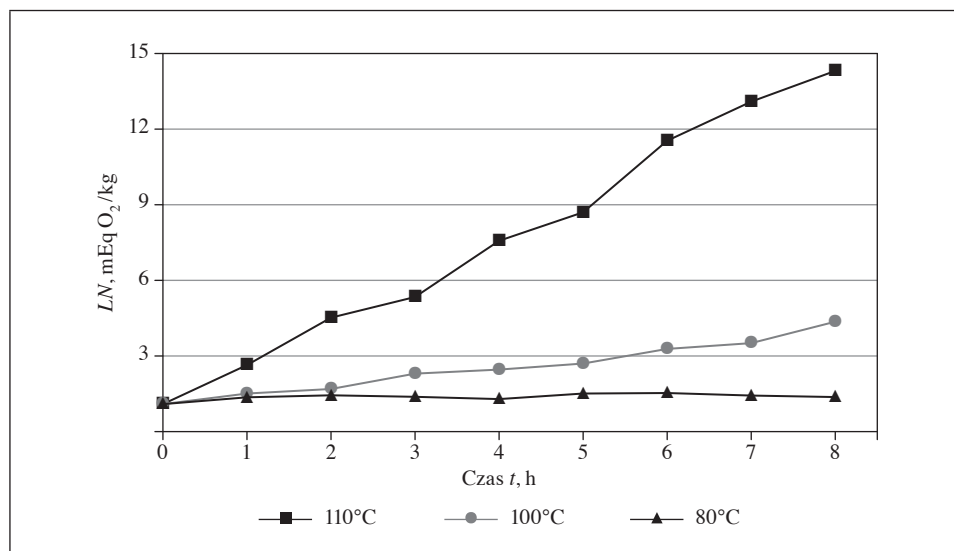
Z obliczonych stosunków $Utl._W/Utl._X$ wynika, że olej z orzechów włoskich będzie się utleniał 1,15 razy szybciej niż olej z pestek dyni, 4,94 razy szybciej niż olej z awokado i 5,36 razy szybciej niż olej z orzechów laskowych.

W tabeli 3 przedstawiono wartości początkowe (0 godz.) i końcowe (8 godz.) wybranych liczb charakterystycznych olejów ogrzewanych w różnych temperaturach bez naświetlania promieniami UV oraz po naświetlaniu.

Tabela 3. Wartości początkowe (0 godz.) i końcowe (8 godz.) liczb charakterystycznych olejów ogrzewanych w różnych temperaturach bez naświetlania promieniami UV oraz po naświetlaniu

Parametry	Oleje	0 godz.	80°C/8 godz.	100°C/8 godz.	110°C/8 godz.
LN, mEq O ₂ /kg	A	2,86	3,38	4,96	7,45
	A _{UV}	–	3,54	4,64	6,79
	L	1,09	1,37	4,36	14,31
	L _{UV}	–	1,80	4,01	22,12
	W	1,27	2,90	5,01	12,26
	W _{UV}	–	2,48	6,14	13,54
	D	2,55	4,37	4,57	9,09
	D _{UV}	–	4,30	4,65	9,92
LA	A	4,40	4,49	5,30	7,53
	A _{UV}	–	4,40	5,64	6,84
	L	2,74	2,51	2,91	17,22
	L _{UV}	–	2,79	2,64	26,43
	W	5,18	3,84	4,87	10,03
	W _{UV}	–	2,90	5,11	10,13
	D	7,74	7,93	10,49	10,07
	D _{UV}	–	9,25	10,10	11,52
Wskaźnik Totox, mEq O ₂ /kg	A	10,11	11,25	15,22	22,43
	A _{UV}	–	11,49	14,92	20,42
	L	4,92	5,26	11,62	45,84
	L _{UV}	–	6,39	10,65	70,67
	W	7,72	9,65	14,89	34,55
	W _{UV}	–	7,86	17,39	37,21
	D	12,83	16,68	19,64	28,25
	D _{UV}	–	17,85	19,40	31,36

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 1. Zmiany liczby nadtlenkowej w czasie ogrzewania oleju z orzechów laskowych bez naświetlania promieniami UV

Źródło: opracowanie własne.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowo zmiany liczby nadtlenkowej w czasie ogrzewania oleju z orzechów laskowych w różnych temperaturach bez naświetlania promieniami UV.

4. Kinetyczna analiza krzywych empirycznych

Wykresy zmian zależności liczby nadtlenkowej w funkcji czasu w olejach ogrzewanych w temperaturze 80°C mają postać liniową rosnącą. Dla tej postaci krzywej, oznaczonej w pracy symbolem $0w$, zaobserwowano wzrost analizowanego parametru w czasie oraz stałą szybkość tego wzrostu ($n = 0w$). Wykresy zmian zależności liczby nadtlenkowej w funkcji czasu w olejach ogrzewanych w temperaturach 100°C oraz 110°C mają postać rosnącą wklęsłą. Ta postać krzywej, oznaczona w pracy symbolem dw , charakteryzuje się wzrostem analizowanego parametru w czasie i spadkiem szybkości wzrostu wartości liczby nadtlenkowej. Otrzymane zbiory danych doświadczalnych poddano analizie kinetycznej.

Wyniki doświadczalne zmian analizowanych parametrów opisano modelami kinetycznymi dla podanych typów krzywych: $0w$, dw . W toku przedstawionej analizy obliczono następujące parametry kinetyczne [Kondratowicz-Pietruszka i Ostasz 2000]:

- rząd procesu n , czyli bezwymiarowy rząd funkcji opisującej,
- stała szybkości k_n (obliczona metodą podstawienia do wzoru):

dla $n = 0$:

$$k_0 = \frac{LN_t - LN_0}{t}, \quad \text{mEq O}_2/(\text{kg} \cdot \text{h}), \quad (1)$$

dla $n > 0$:

$$k_n = \frac{1}{(1+n) \cdot t} [LN_t^{1+n} - LN_0^{1+n}], \quad (\text{mEq O}_2/\text{kg})^{1+n} \text{h}^{-1}, \quad (2)$$

– teoretyczne wartości liczby nadtlenkowej według znalezionej funkcji opisowej \hat{LN}_t :

dla $n = 0$:

$$\hat{LN}_t = k_0 \cdot t + LN_0, \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}, \quad (3)$$

dla $n > 0$:

$$\hat{LN}_t = [LN_0^{1+n} + k_n (1+n) \cdot t]^{1/(1+n)}, \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}, \quad (4)$$

– szybkość zachodzącego procesu V_t :

$$V_t = k_n \cdot LN_t^{-n}, \quad \text{mEq O}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}, \quad (5)$$

– okres trwałości oleju t_k :

$$t_k = \frac{LN_t^{1+n} - LN_0^{1+n}}{(n+1) \cdot k_n}, \quad \text{h}, \quad (6)$$

gdzie:

$$k_n \geq 0, n \geq 0,$$

LN_0 – początkowa wartość liczby nadtlenkowej,

LN_t – wartość liczby nadtlenkowej w czasie t .

W przypadku wszystkich analizowanych procesów obliczono parametr e_m (%), który jest średnim odchyleniem wartości doświadczalnych liczby nadtlenkowej LN_t od wartości teoretycznych \hat{LN}_t , stosując następujący wzór:

$$e_m = \frac{|LN_t - \hat{LN}_t|}{\hat{LN}_t} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Wzrost wartości liczby nadtlenkowej olejów ogrzewanych w temperaturze 80°C opisano funkcją o rzędzie $n = 0$ w. Natomiast w przypadku olejów ogrzewanych w temperaturach 100°C i 110°C przyjęto, że rząd funkcji opisujących wynosił $n = 0,2$ dw. Funkcje opisują zbiory zmian wartości liczby nadtlenkowej z błędem nieprzekraczającym 10% (wartość e_m w tabeli 4). Rzędy procesów n mają podstawowe znaczenie w ocenie dróg przebiegu procesów wzrostu wartości liczby nadtlenkowej.

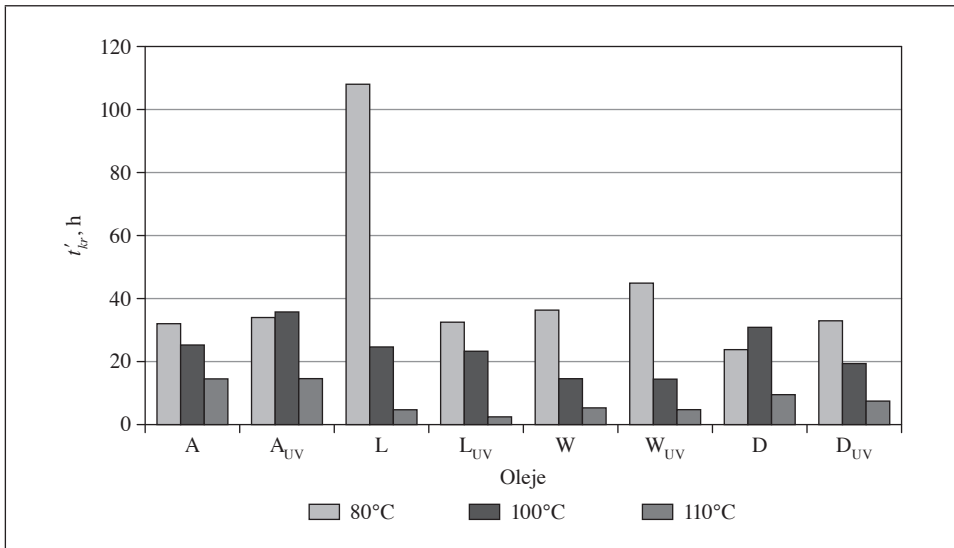
Okres trwałości t_{kr} jest to czas, w jakim liczba nadtlenkowa badanego oleju zmienia się w przedziale od wartości początkowej do wartości krytycznej $\langle LN_0; LN_{kr} \rangle$. Początkowe wartości liczby nadtlenkowej LN_0 badanych olejów były różne, dlatego obliczony okres trwałości w tym przedziale nie nadawałby się do porównań. Z tego powodu wyznaczono wspólny dla wszystkich olejów przedział wartości liczby nadtlenkowej $\langle 3; 10 \rangle$.

Tabela 4. Kinetyczne parametry analizy zmian wartości liczby nadtlenkowej badanych olejów

Oleje/temperatura	LN_0 , mEq O ₂ /kg	k_n , [LN] ¹⁺ⁿ · t ⁻¹	e_m , %	t_{kr} , h	t'_{kr} , h
A/80	2,88	0,2188	3,08	32,88	32,02
A _{UV} /80	2,88	0,2080	7,83	34,88	33,98
L/80	1,09	0,0848	8,29	137,50	108,02
L _{UV} /80	1,09	0,2154	8,83	41,38	32,50
W/80	1,27	0,1927	8,54	45,30	38,33
W _{UV} /80	1,27	0,1559	5,22	58,00	44,90
D ₈₀	2,55	0,2943	8,12	25,31	23,79
D _{UV} /80	2,55	0,2125	8,88	35,08	32,94
A/100	2,86	0,3996	3,09	25,69	25,26
A _{UV} /100	2,86	0,2823	1,58	36,37	35,75
L/100	1,09	0,4097	3,45	29,98	24,64
L _{UV} /100	1,09	0,4336	3,25	28,33	23,28
W/100	1,27	0,6928	3,63	17,46	14,57
W _{UV} /100	1,27	0,6998	4,08	17,29	14,42
D/100	2,55	0,3270	3,65	32,55	30,87
D _{UV} /100	2,55	0,5210	6,06	20,43	19,37
A/110	2,86	0,6958	4,64	14,76	14,51
A _{UV} /110	2,86	0,6918	4,44	14,84	14,59
L/110	1,09	2,1422	5,43	5,73	4,71
L _{UV} /110	1,09	4,1060	2,74	2,99	2,46
W/110	1,27	1,8995	3,99	6,37	5,31
W _{UV} /110	1,27	2,1303	4,36	5,68	4,74
D/110	2,55	1,0625	5,63	10,02	9,50
D _{UV} /110	2,55	1,3530	4,13	7,87	7,46

Źródło: opracowanie własne.

W tabeli 4 podano obliczone parametry kinetyczne funkcji opisowych: początkowe wartości liczby nadtlenkowej LN_0 , rzędy modeli n , stałe szybkości wzrostu wartości liczby nadtlenkowej k_n , wskaźnik e_m (%), czasy osiągnięcia krytycznej wartości liczby nadtlenkowej t_{kr} liczonej w przedziale $\langle LN_0; 10 \rangle$ oraz czasy osiągnięcia krytycznej wartości we wspólnym przedziale liczby nadtlenkowej t'_{kr} , wynoszącym $\langle 3; 10 \rangle$. Czasy osiągnięcia wartości krytycznej (okresy trwałości) znajdują zastosowanie bezpośrednio do porównań dynamiki analizowanych procesów. Na rys. 2 przedstawiono okresy trwałości badanych olejów ogrzewanych w temperaturach 80°C, 100°C i 110°C bez naświetlania promieniami UV oraz po naświetlaniu.



Rys. 2. Okresy trwałości t'_{kr} olejów ogrzewanych bez naświetlania promieniami UV i po naświetlaniu

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku procesów a i b , których rzędy n są takie same, oblicza się stosunek afiniczności K_b^a , który mówi, ile razy proces a zachodzi szybciej niż proces b , w danych warunkach prowadzenia procesu:

$$K_b^a = \frac{k_{n,a}}{k_{n,b}}. \quad (8)$$

Dla olejów ogrzewanych w temperaturze 80°C rzędy procesów n były jednakowe i wynosiły 0w. Stosunki afiniczności porównywanych procesów wynosiły kolejno:

$$K_A^D = 1,35, K_W^D = 1,53, K_L^D = 3,47.$$

Z obliczonego stosunku afiniczności wynika, że olej z pestek dyni (D) utleniał się 1,35 razy szybciej od oleju z awokado (A), 1,53 razy szybciej od oleju z orzechów włoskich (W) oraz 3,47 razy szybciej od oleju z orzechów laskowych (L). Po naświetleniu kolejność dynamiki utleniania została zachowana, a stosunki afiniczności wynosiły:

$$K_A^D = 1,02, K_W^D = 1,36, K_L^D = 0,98.$$

Obliczone rzędy procesów n olejów ogrzewanych w temperaturach 100°C i 110°C były jednakowe i wynosiły 0,2*dw*. Stosunki afiniczności dla poszczególnych temperatur wynosiły:

$$100^\circ\text{C} \quad K_L^W = 1,69, K_A^W = 1,73, K_D^W = 2,12,$$

$$100^\circ\text{C, UV} \quad K_D^W = 1,34, K_L^W = 1,61, K_A^W = 2,48,$$

$$110^\circ\text{C} \quad K_W^L = 1,13, K_D^L = 2,02, K_A^L = 3,08,$$

$$110^\circ\text{C, UV} \quad K_W^L = 1,93, K_D^L = 3,03, K_A^L = 5,94.$$

Do porównań dynamiki analizowanych procesów wykorzystano także:

– szybkość właściwą – jest to szybkość osiągnięcia danej wartości miary LN , liczona z odpowiedniego dla typu krzywej modelu (3) lub (4), z uwzględnieniem średniej wartości stałej szybkości \bar{k}_n ,

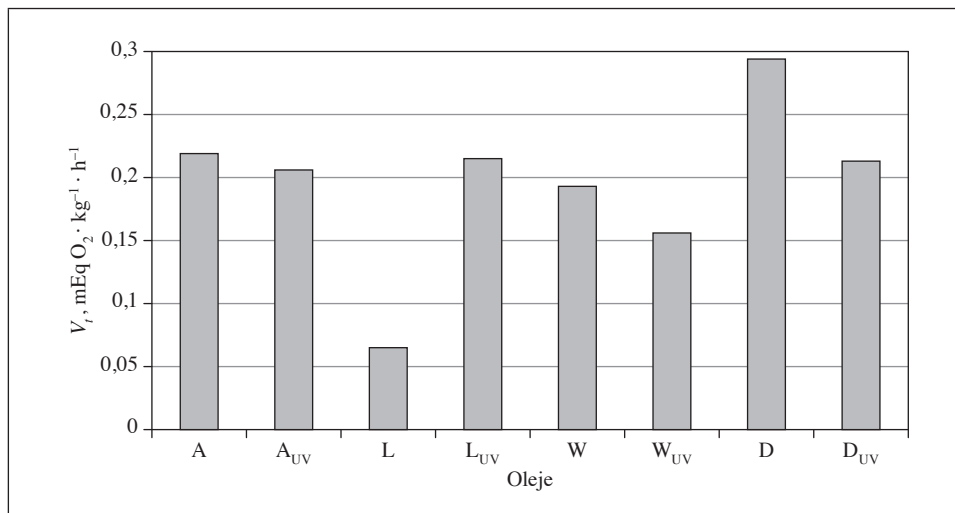
– stosunek szybkości właściwych V_b^a – określa, ile razy szybkość procesu a jest większa od szybkości procesu b dla wybranej wartości parametru PV :

$$V_b^a = \frac{V_{LN,a}}{V_{LN,b}}, \quad (9)$$

gdzie: $V_{LN,a}$, $V_{LN,b}$ – szybkości właściwe procesów a i b .

Szybkość procesów V_t wzrostu wartości liczby nadtlenkowej obliczono ze wzoru (5). Szybkości procesów V_t w temperaturze 80°C były stałe i równe co do wartości odpowiedniej stałej szybkości k_0 danego procesu. Wyniki przedstawiono na rys. 3. Szybkość procesów V_t wzrostu wartości liczby nadtlenkowej obliczono ze wzoru (5). Przykładowe wyniki zmian szybkości powstawania wodoronadtlenków w temperaturze 100°C przedstawiono w tabeli 5 oraz na rys. 4–5 w temperaturze 110°C.

W czasie ogrzewania olejów w temperaturze 110°C, zarówno bez naświetlania promieniami UV, jak i po naświetlaniu, wartości liczby nadtlenkowej rosły, natomiast wartości szybkości powstawania wodoronadtlenków malały, na co wskazują dane zamieszczone w tabeli 5. Jest to charakterystyczne dla krzywych typu degradacyjno-wzrostowych, czyli *dw*.

Rys. 3. Szybkości procesów V_t w temperaturze 80°C

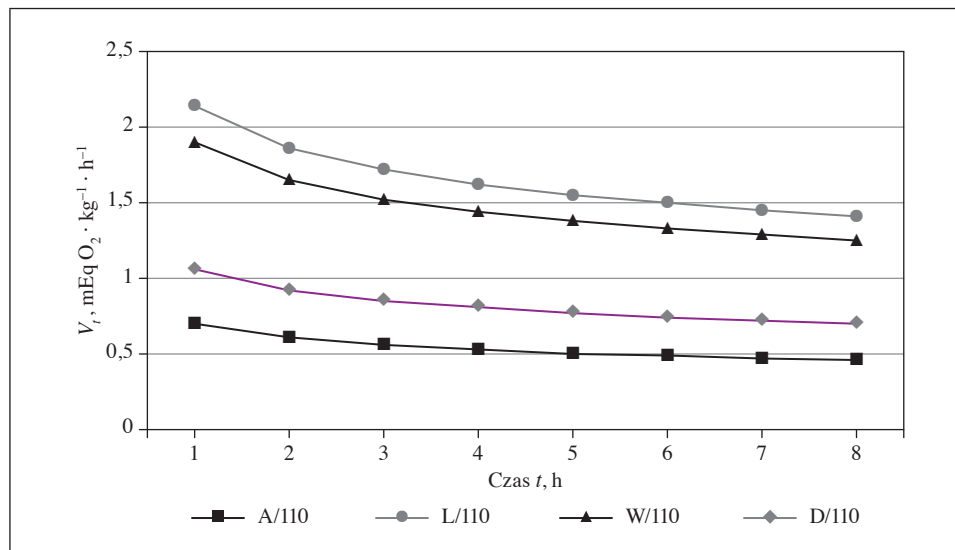
Źródło: opracowanie własne.

Tabela 5. Zmiany szybkości V_t powstawania wodoronadtlenków w temperaturze 100°C

Czas t , h	V_t , mEq $O_2 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$							
	A/100	L/100	W/100	D/100	$A_{UV}/100$	$L_{UV}/100$	$W_{UV}/100$	$D_{UV}/100$
1	0,40	0,41	0,69	0,33	0,28	0,43	0,70	0,52
2	0,35	0,36	0,60	0,28	0,25	0,38	0,61	0,45
3	0,32	0,33	0,56	0,26	0,23	0,35	0,56	0,42
4	0,30	0,31	0,53	0,25	0,21	0,33	0,53	0,39
5	0,29	0,30	0,50	0,24	0,20	0,31	0,51	0,38
6	0,28	0,29	0,48	0,23	0,20	0,30	0,49	0,36
7	0,27	0,28	0,47	0,22	0,19	0,29	0,47	0,35
8	0,26	0,27	0,46	0,22	0,19	0,29	0,46	0,34

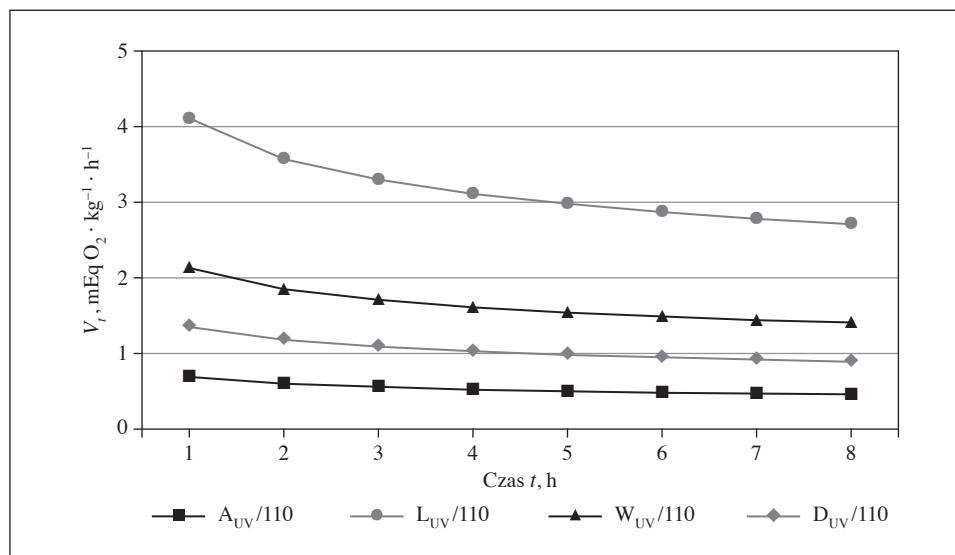
Źródło: opracowanie własne.

Krzywe przedstawione na rys. 4–5 potwierdziły, że przyrost wartości liczby nadtlenkowej w czasie ogrzewania olejów ma charakter degradacyjny.



Rys. 4. Zmiany szybkości V_t powstawania wodoronadtlenków w olejach ogrzewanych w temperaturze 110°C bez naświetlania promieniami UV

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 5. Zmiany szybkości V_t powstawania wodoronadtlenków w olejach ogrzewanych w temperaturze 110°C po naświetlaniu promieniami UV

Źródło: opracowanie własne.

5. Wnioski

Badane oleje charakteryzowały się zróżnicowanym profilem kwasów tłuszczowych. Najwięcej kwasów monoenowych zawierały oleje z orzechów laskowych (80,85%) i z awokado (87,98%). Kwasy polienowe dominowały w oleju z orzechów włoskich (81,88%) i w oleju z pestek dyni (53,45%). Najmniej kwasów nasyconych zawierał olej z orzechów laskowych (9,25%). W pozostałych olejach zawartość tych kwasów wynosiła 18,58–21,04%. Na podstawie profilu kwasowego obliczono utlenialność olejów.

Zmiany wartości liczby nadtlenkowej poddano analizie kinetycznej. Mechanizmy procesów wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w badanych próbach były istotnie zróżnicowane ze względu na rodzaj oleju i temperaturę jego ogrzewania. Wartości rzędów olejów ogrzewanych w temperaturze 80°C wynosiły $n = 0w$, natomiast w temperaturach 100°C i 110°C, $n = 0,2dw$.

W ocenach dynamiki wykorzystano okresy zmian wartości liczby nadtlenkowej w przedziale $\langle 3; 10 \rangle$ oraz stosunki afiniczności. W olejach ogrzewanych w temperaturze 80°C szybkość wzrostu wartości liczby nadtlenkowej była stała. W olejach ogrzewanych w temperaturach 100°C i 110°C szybkości wzrostu wartości liczby nadtlenkowej malały.

Literatura

- Bardaal S., Halima N.B., Aloui F., Mansour R.B., Jabeur H., Bouaziz M., Sahnoun Z. [2016], *Oil from Pumpkin (Cucurbita pepo L.) Seeds: Evaluation of Its Functional Properties on Wound Healing in Rats*, „Lipids in Health and Disease”, vol. 15, nr 1, <https://doi.org/10.1186/s12944-016-0237-0>.
- Berasategi I., Barriuso B., Ansorena D., Astiasaran I. [2012], *Stability of Avocado Oil during Heating: Comparative Study to Olive Oil*, „Food Chemistry”, vol. 132, nr 1, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.018>.
- Borecka W., Walczak Z., Starzycki M. [2013], *Orzech włoski (Juglans Regia L.) – naturalne źródło prozdrowotnych składników żywności*, „Nauka. Przyroda. Technologie”, nr 7.
- Candeia R.A., Sinfrônio F.S.M., Bicudo T.C., Queiroz N., Barros Filho A.K.D., Soledade L.E.B., Santos I.M.G., Souza A.L., Souza A.G. [2011], *Influence of the Storage on the Thermo-oxidative Stability of Methyl and Ethylesters by PDSC*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, vol. 108, nr 2, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1287-1>.
- Ciemińska H., Ratusz K. [2012], *Charakterystyka orzechów laskowych trzech odmian leszczyny uprawianej w Polsce*, „Rośliny Oleiste”, t. XXXIII.
- Cosgrove J.P., Church D.F., Pryor W.A. [1987], *The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids*, „Lipids”, vol. 22, nr 5, <https://doi.org/10.1007/bf02533996>.

- Kondratowicz-Pietruszka E. [2012], *Kwasy tłuszczowe wybranych olejów roślinnych tłoczonych na zimno*, „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie”, nr 899.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2015], *Characteristics of Organic Farming Products – a Case Study of Oils* [w:] *Food Product Quality and Packaging*, University of Maribor, Faculty of Logistics, Celje, Slovenia.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2016], *A Comparative Analysis of Certain Cold Pressed Nut and Seed Oils*, University of Wana, Wana.
- Kondratowicz-Pietruszka E., Ostasz L. [2000], *Quality Changes in Edible Oils at High Temperature. Kinetic Analysis*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, vol. 102, nr 4, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1438-9312\(200004\)102:4<276::aid-ejlt276>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/(sici)1438-9312(200004)102:4<276::aid-ejlt276>3.0.co;2-y).
- Łożna K., Kita A., Styczyńska M., Biernat J. [2012], *Fatty Acid Coomposition of Oils Recommended in the Prevention of Lifestyle Disease*, „Problemy Higieny i Epidemiologii”, vol. 93(4).
- Madawala S.R.P., Kochhar S.P., Dutta P.C. [2012], *Lipid Components and Oxidative Status of Selected Specialty Oils*, „Grasas y Aceites”, vol. 63, nr 2, <https://doi.org/10.3989/gya.083811>.
- Martínez M.L., Penci M.C., Ixtaina V., Ribotta P.D., Maestri D. [2013], *Effect of Natural and Synthetic anti Oxidants on the Oxidative Stability of Walnut Oil under Different Storage Conditions*, „Food Science and Technology”, vol. 51, nr 1, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.10.021>.
- Mińkowski K., Grześkiewicz S., Jerzewska M. [2011], *Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, vol. 75(2).
- Moo-Huchin V., Estrada-Mota I., Estrada-León R., Cuevas-Glory L.F., Sauri-Duch E. [2013], *Chemical Composition of Crude Oil from the Seeds of Pumpkin (Cucurbita spp.) and Mamey Sapota (Pouteria sapota Jacq.) Grown in Yucatan*, „Journal of Food”, vol. 11, nr 4, <https://doi.org/10.1080/19476337.2012.761652>.
- Nawirska-Olszańska A., Kita A., Biesiada A., Sokół-Łętowska A., Kucharska A.Z. [2013], *Characteristics of Antioxidant Activity and Composition of Pumpkin Seed Oils in 12 Cultivars*, „Food Chemistry”, vol. 139, nr 1–4, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.009>.
- Nederal S., Škevin D., Kraljić K., Obranović M., Papeša S., Bataljaku A. [2012], *Chemical Composition and Oxidative Stability of Roasted and Cold Pressed Pumpkin Seed Oils*, „Journal of the American Oil Chemists’ Society”, vol. 89, nr 9, <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2076-0>.
- Ng S.K., Lau J.L.Y., Tan C.P., Long K., Nyam K.L. [2013], *Effect of Accelerated Storage on Microencapsulated Kenafseed Oil*, „Journal of the American Oil Chemists Society”, vol. 90, nr 7, <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2249-5>.
- Obiedzińska A., Waszkiewicz-Robak B. [2012], *Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 1(80).
- Orsavova J., Misurcova L., Vavra Ambrozova J., Vicha R., Mlcek J. [2015], *Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids*, „International Journal of Molecular Sciences”, vol. 16, nr 6, <https://doi.org/10.3390/ijms160612871>.

- Ostasz L., Kondratowicz-Pietruszka E. [2011], *Charakterystyka kwasów tłuszczowych omega-3 oraz ich działanie zdrowotne*, „Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie”, nr 874.
- PN-EN ISO 12966-4:2015, Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Chromatografia gazowa estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Część 4: Oznaczanie techniką kapilarnej chromatografii gazowej.
- PN-EN-ISO 6885:2016, Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- PN-ISO 3960:2012, Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenuj. Jodometryczne (wizualne) oznaczanie punktu końcowego.
- PN-ISO 3961:2013, Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej.
- PN-ISO 660:2010, Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- Rabrenović B.B., Dimić E.B., Novaković M.M., Tešević V.V., Basić Z.N. [2014], *The Most Important Bioactive Components of Cold Pressed Oil from Different Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) Seeds*, „LWT – Food Science Technology”, vol. 55, nr 2, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.10.019>.
- Rezig L., Chouaibi M., Msaada K., Hamdi S. [2012], *Chemical Composition and Profile Characterisation of Pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Oil*, „Industrial Crops and Products”, vol. 37, nr 1, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.004>.
- Saldaña M.D.A., Martínez-Monteagudo S.I. [2013], *Oxidative Stability of Fats and Oils Measured by Differential Scanning Calorimetry for Food and Industrial Applications*, Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry”, vol. 19, <https://doi.org/10.5772/54486>.
- Santana I., dos Reis L.M.F., Torres A.G., Cabral L.M.C., Freitas S.P. [2015], *Avocado (*Persea americana* Mill.) Oil Produced by Microwave Drying and Expeller Pressing Exhibits Low Acidity and High Oxidative Stability*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, vol. 117, nr 7, <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400172>.
- Swanson D., Block R., Mousa S.A. [2012], *Omega-3 Fatty Acids EPA and DHA: Health Benefits Throughout Life*, „Advances in Nutrition”, vol. 3, nr 1, <https://doi.org/10.3945/an.111.000893>.
- Thakkar A. [2014], *Study of Effect of Temperature on Shelf Stability of Soybean-Corn Oil Blends*, „International Journal of Theoretical & Applied Sciences”, vol. 8(1).
- Vaidya B., Eun J.-B. [2013], *Effect of Temperature on Oxidation Kinetics of Walnut and Grape Seed Oil*, „Food Science and Biotechnology”, vol. 22, nr S1, <https://doi.org/10.1007/s10068-013-0077-x>.
- Vingering N., Oseredczuk M., du Chaffaut L., Ireland J., Ledoux M. [2010], *Fatty Acid Composition of Commercial Vegetable Oils from the French Market Analysed Using a Long Highly Polar Column*, „Oilseeds & fats Crops and Lipids”, vol. 17, nr 3, <https://doi.org/10.1051/ocl.2010.0309>.
- Vujasinovic V., Djilas S., Dimic E., Romanic R., Takaci A. [2010], *Shelf Life of Cold-pressed Pumpkin (*Cucurbita pepo* l.) Seed Oil Obtained with a Screw Press*, „Journal of the American Oil Chemists' Society”, vol. 87, nr 12, <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1630-x>.

Wroniak M., Cenker J. [2015], *Porównanie cech sensorycznych, fizyko-chemicznych i stabilności oksydatywnej wybranych olejów tłoczonych na zimno*, „Zeszyty Proble-mowe Postępów Nauk Rolniczych”, nr 581.

Zagrodzki P., Starek A. [2012], *Dietary Significance of Vegetable Oils*, „Bromatologia. Chemia Toksykologiczna”, nr 4 XLV.

The Impact Model of Physical Factors on the Dynamics of Oxidative Transformations of Cold-pressed Oils

(Abstract)

The objective of this research project was to determine the effect of high temperatures and UV irradiation on the dynamics of oxidation of selected cold-pressed oils. The composition of fatty acids in the oil samples and their characteristic numbers were determined. The oil samples were heated to temperatures of: 80, 100 and 110°C without irradiation, and after UV irradiation. Measurements of the peroxide value during heating were used to determine the oxidation changes. It was determined that that value rose along with the temperature. The processes studied were characterised by varying dynamics, a fact confirmed by the values of rate constants and the ratios of these rate constants for comparable processes. Stability periods were calculated for oil samples heated at the three temperatures, and subjected to UV irradiation prior to heating. The tests demonstrated that both an increase in temperature and irradiation result in the oils having a clearly shorter stability period.

Keywords: cold pressed oils, oxidation of oils, rate constants, stability period.