

KATARZYNA JĘDRZEJKIEWICZ, KRZYSZTOF KRYGIER

ZASTOSOWANIE GAZÓW INERTNYCH DO POPRAWY STABILNOŚCI OKSYDATYWNEJ OLEJU RYBIEGO, RZEPAKOWEGO I ICH MIESZANINY

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było ograniczenie zmian oksydacyjnych w oleju rybim, rzepakowym i w ich mieszaninie. Analizowano 3 rodzaje olejów: 100 % olej rybi, 100 % olej rzepakowy oraz ich mieszaninę w stosunku 50:50 (m/m), w trzech wariantach opakowania: bez ochrony gazowej, w atmosferze N₂ i w atmosferze CO₂. W pierwszym etapie badań świeże próbki poddano przyspieszonej oksydacji w aparacie Rancimat. Czas indukcji oleju rybiego wynosił 0,90 h, mieszaniny 50: 50 1,28 h, a oleju rzepakowego 5,03 h. Następnie próbki poddano testowi termostadowemu. Określono wartość liczby nadtlencowej i anizydynowej oraz wyliczono wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX próbek świeżych oraz po 7 dniach testu. Wykazano ochronny wpływ gazów inertnych na analizowane próbki. Najlepsze rezultaty w postaci niskiej liczby nadtlencowej i anizydynowej w badanych próbkach otrzymano przy zastosowaniu CO₂ (wzrost LOO oleju rybiego o 0,93 meq O₂/kg, wzrost LA o 8,11).

Słowa kluczowe: olej rybi, olej rzepakowy, stabilność oksydacyjna, kwasy omega 3, gazy inertne

Wprowadzenie

Olej rybi jest bogatym źródłem długołańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny omega 3 - DHA (dokozaheksaenowego) i EPA (eikozapentaenowego). Synteza tych kwasów w organizmie człowieka zachodzi w bardzo niewielkim stopniu, dlatego, ze względu na swoje cenne właściwości żywieniowe, powinny być dostarczane do ustroju wraz z pożywieniem [8, 19]. EPA i DHA są niezbędne w profilaktyce chorób układu krążenia, uczestniczą w tworzeniu i rozwoju mózgu u dzieci już w okresie płodowym [15], przeciwdziałają miażdżycy, zawałom serca i artretyzmowi [4], stymulują układ immunologiczny, umożliwiając zwalczanie infekcji i defektów tkanek [16], zapobiegają demencji (otępieniu) związanej z wiekiem i zmniejszają ryzyko wystąpienia choroby Alzheimera [2, 6]. Źródłem EPA i DHA są

głównie ryby morskie (łosoś atlantycki, śledź, makrela). Niestety, niewielkie spożycie ryb w Polsce powoduje, że zapotrzebowanie organizmu na te kwasy nie zostaje zaspokojone. Dobrym rozwiązaniem jest wzbogacanie powszechnie spożywanych produktów w preparaty zawierające kwasy omega 3 np. z oleju rybiego. Ważne jest zabezpieczenie takich produktów przed niekorzystnymi reakcjami oksydacji tłuszczu, aby produkty utleniania nie obniżały wartości odżywczej wzbogaconej żywności. Do tego celu wykorzystuje się gazy inertne: dwutlenek węgla i azot.

CO₂ dobrze rozpuszcza się w wodzie i tłuszczach, tym lepiej im niższa jest temperatura. Wykazuje działanie bakteriostatyczne oraz jest inhibitorem niektórych enzymów. W środowisku wodnym tworzy kwas węglowy, który obniża pH żywności. Frakcja gazowa jest inhibitorem rozwoju mikroorganizmów [10].

N₂ słabo rozpuszcza się w wodzie i tłuszczach, nie wykazuje efektu bakteriostatycznego, jednak ograniczenie procesów oksydacyjnych następuje przez stworzenie środowiska beztlenowego w opakowaniu [10]. Aspekty ekonomiczne sprawiają, że na skalę przemysłową częściej stosowany jest azot.

Celem przeprowadzonych badań było wykazanie wpływu przyspieszonej oksydacji olejów rybiego, rzepakowego i ich mieszaniny na podstawowe parametry ich jakości oraz określenie wpływu atmosfery ochronnej (gazów inertnych) na stabilność oksydacyjną wymienionych olejów.

Materiał i metody badań

Materiałem doświadczalnym był olej rybi (wytworzony przez producenta metodą rafinacji olejów m.in. z sardeli, sardynek, makreli i śledzi) o łącznej zawartości n-3 PUFA min. 30 % (w tym zawartość EPA min. 9 %, DHA min. 12,5 %), olej rzepakowy rafinowany (ZPT Warszawa) oraz ich mieszanina 50 : 50 (m/m). Stosowano także gazy obojętne firmy BOC GAZY: azot 5,0 o zaw. N₂ 99,999 % obj. i O₂ ≤ 2 mg/kg oraz dwutlenek węgla o zaw. CO₂ 99,9 % obj. i O₂ ≤ 50 mg/kg.

Próbki poddawano przyspieszonej oksydacji w aparacie Rancimat zgodnie z PN-ISO 6886:1997 [14]. Wyznaczano czas indukcji oleju [h], który jest miarą szybkości zmian oksydacyjnych. Parametry stosowane przy oznaczeniu: temp. 120 °C, przepływ powietrza 20 l/h, masa próbki 2,5 g, obj. wody w naczynku konduktometrycznym 60 ml.

Oznaczano liczbę nadtlenkową (LOO) zgodnie z PN-EN ISO 3960:2005 [13] i anizydynową (LA) zgodnie z PN-EN ISO 6885:2001 [12] oraz obliczano wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX, zgodnie z PN-93/A-86926 [11].

Następnie próbki zamykano w szklanych, przezroczystych buteleczkach o pojemności 20 cm³ w trzech wariantach:

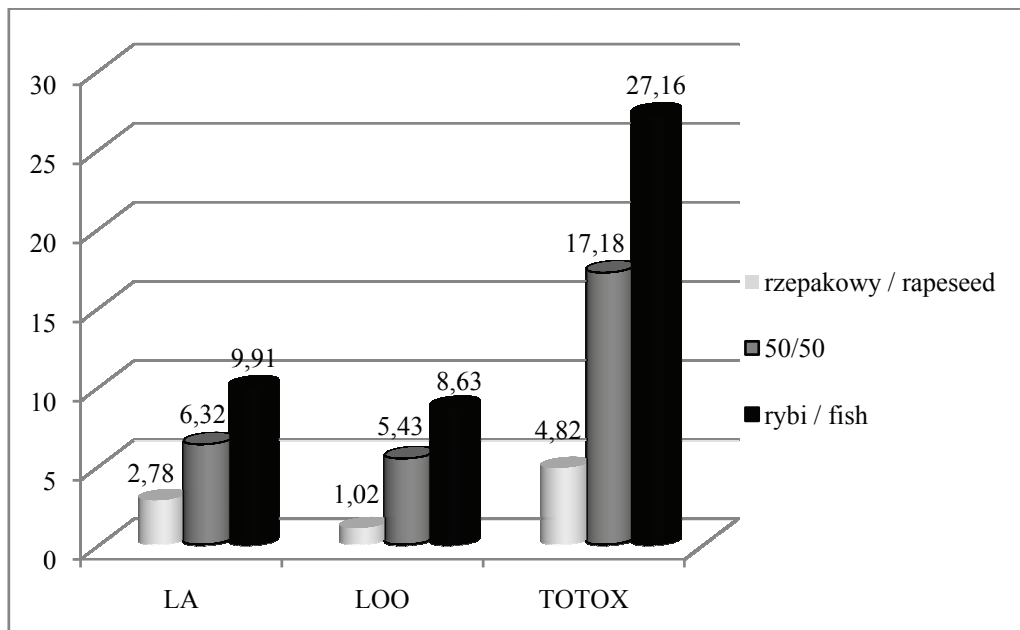
- I - olej rzepakowy, rybi lub ich mieszanina, zamknięte z powietrzem (bez ingerencji),
- II - olej rzepakowy, rybi lub ich mieszanina, przepłukane N₂,

III - olej rzepakowy, rybi lub ich mieszanina, przepłukane CO₂.

Przepłukiwanie gazami miało na celu usunięcie powietrza z całej objętości próbki oraz jego eliminację z nad powierzchni oleju. Opakowania zamykano gumowym korkiem i wstawiano do termostatu o temp. 63 °C na 7 dni. Ponownie oznaczano LOO i LA oraz wyliczano wskaźnik TOTOX.

Wyniki i dyskusja

Analiza świeżych próbek olejów wykazała, że olej rybi charakteryzował się najwyższymi wartościami LOO (8,63 meq O₂/kg), LA (9,91) i wskaźnika TOTOX (27,16) (rys. 1). Wartości te wskazują na najbardziej posunięte procesy oksydacyjne w oleju rybim, co spowodowane było zapewne dużą zawartością długłańcuchowych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych – EPA i DHA.



Rys. 1. Wartości liczb anizydynowej i nadtlenkowej oraz wskaźnika TOTOX świeżych próbek oleju rzepakowego, mieszaniny olejów 50 : 50 i rybiego.

Fig. 1. Anisidine and peroxide values and TOTOX index of fresh samples of rapeseed oil, of 50 : 50 mixture, and of fish oil.

Najdłuższy czas indukcji oznaczony w aparacie Rancimat (tab. 1) wykazywał olej rzepakowy - 5,03 h, a najkrótszy olej rybi – 0,90 h. Znacznie dłuższy czas indukcji oleju rzepakowego i niewielka różnica w czasie indukcji między olejem rybim i mieszaniną 50 : 50 może świadczyć o znacznym wpływie oleju rybiego na przebieg proce-

sów oksydacyjnych w żywności. Dlatego ważne jest opracowanie właściwej metody utrwalania tłuszczu rybiego w celu zapobieżenia stratom jakościowym i zdrowotnym żywności wzbogaconej preparatami tego typu. Już w 1986 r. Villemure i wsp. [18] prowadzili z powodzeniem badania nad ochronnym wpływem dwutlenku węgla na przechowywane filety i tuszki dorsza, a w 1991 r. Li Hsieh i Regenstein [9] użyli azotu do ograniczenia zmian oksydacyjnych w majonezie zawierającym 70 % oleju rybiego. Metoda ta okazała się skuteczniejsza nawet od zastosowania silnego przeciwutleniacza (TBHQ).

T a b e l a 1

Czas indukcji próbek w teście Rancimat.
Induction time of samples in the Rancimat test.

Próbka / Sample	Czas indukcji / Induction time [h]
Olej rzepakowy / Rapeseed oil	5,03
Mieszanina 50:50 / 50:50 Mixture	1,28
Olej rybi / Fish oil	0,90

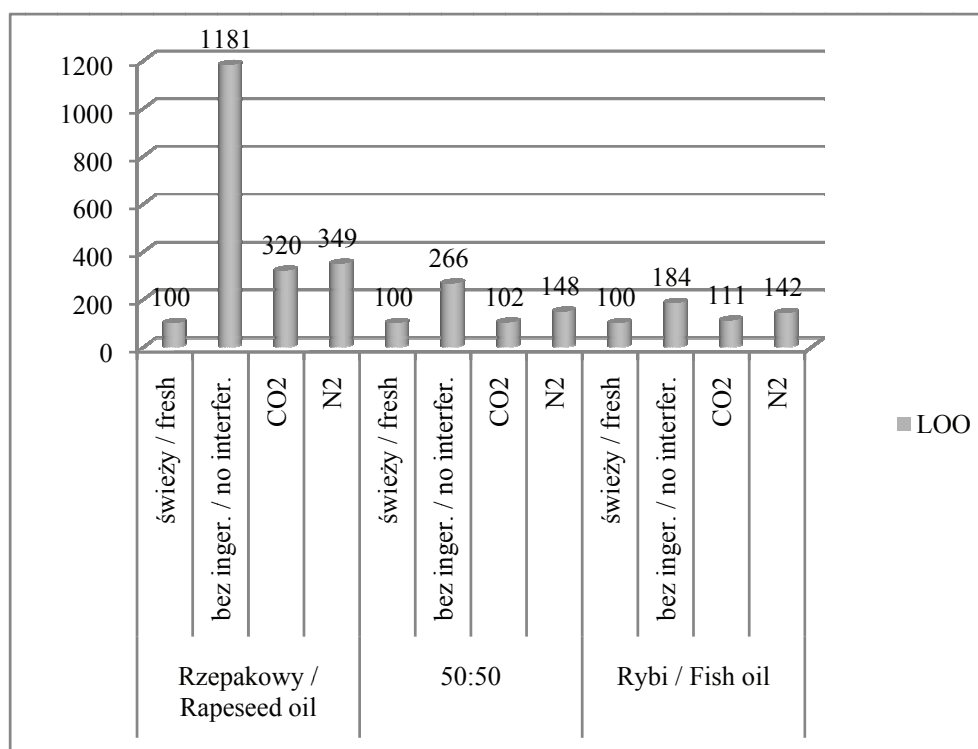
T a b e l a 2

Wartości liczb nadtlenkowej (LOO) i anizydynowej (LA) oraz wskaźnika TOTOX oleju rzepakowego, mieszaniny 50 : 50 i rybiego.
Peroxide value, anizidine value, and TOTOX index of rapeseed oil, of 50 : 50 mixture, and of fish oil.

Olej / Oil		LOO	LA	TOTOX
Rzepakowy Rapeseed oil	świeży / fresh	1,02	2,78	4,82
	bez ingerencji / without any interference	12,06	7,49	31,61
	CO ₂	3,27	3,68	10,21
	N ₂	3,56	4,23	11,36
Rzepakowy : Rybi Rapeseed : Fish oil 50:50	świeży / fresh	5,43	6,32	17,18
	bez ingerencji / without any interference	14,43	16,08	44,93
	CO ₂	5,56	9,91	21,04
	N ₂	8,05	10,75	26,84
Rybi Fish oil	świeży / fresh	8,63	9,91	27,16
	bez ingerencji / without any interference	15,87	30,35	62,09
	CO ₂	9,56	18,02	37,15
	N ₂	12,21	19,95	44,38

Po 7-dniowym teście termostatowym ponownie analizowano LOO, LA i obliczono wskaźnik TOTOX w celu zbadania ochronnego wpływu gazów inertnych na oleje. Szczegółowe wyniki tych badań zamieszczono w tab. 2. Na wykresach (rys. 2, 3 i 4) wartości przedstawione są w jednostkach umownych. Punktem odniesienia są wyniki próbek badanych przed termostatowaniem (wartość 100) i proporcjonalnie do nich przedstawiono wyniki po termostatowaniu. Jednostki te zastosowano w celu uproszczenia prezentacji ochronnego działania gazów na oleje.

Obecność EPA i DHA sprawiła, że olej rybi po przechowywaniu bez atmosfery ochronnej wykazywał prawie dwukrotnie wyższą LOO niż olej świeży (rys. 2).



Rys. 2. Porównanie wzrostu liczby nadlenkowej oleju rzepakowego, mieszaniny 50 : 50 i oleju rybiego po próbie termostatowej.

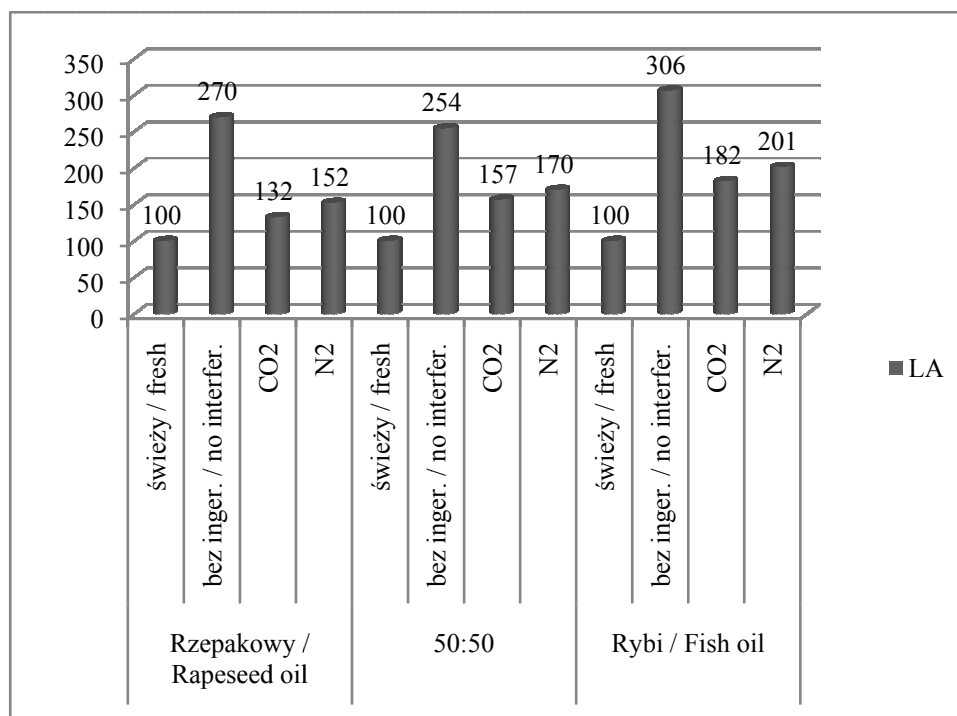
Fig. 2. Comparing the increase in the peroxide value of rapeseed oil, of the 50/50 mixture, and of the fish oil after the thermostat test.

Zastosowanie gazów ochronnych w opakowaniu z olejem rybim wyraźnie ograniczyło proces oksydacji spowodowany tlenem atmosferycznym, jednak nie zahamowało tego procesu całkowicie. Spowodowane jest to faktem, że kwasy te bardzo łatwo ulegają autooksydacji, tworząc reaktywne nadlenki, wodoronadtlenki i rodniki alkilowe -

pierwotne produkty utleniania, których wskaźnikiem jest liczba nadtlenkowa [3]. Reakcje autooksydacji po zapoczątkowaniu przez inicjator zachodzą samoistnie.

Utrwalające działanie gazów ochronnych wykazano także w przypadku oleju rzepakowego i mieszaniny 50 : 50. Lepsze efekty, wyrażone niższą liczbą nadtlenkową zaobserwowano po zastosowaniu w opakowaniu CO₂ (LOO oleju rzepakowego 3,27; mieszaniny 50 : 50 – 5,56; rybiego – 9,56). Wartości te są średnio tylko o 6 % wyższe od wartości początkowych (w przypadku oleju rybiego i mieszaniny 50 : 50).

Wartość liczby anizydynowej, świadczącej o obecności wtórnych produktów utleniania tłuszczu również uległa znacznemu podwyższeniu w próbkach bez ingerencji w porównaniu z próbkami świeżymi (rys. 3).

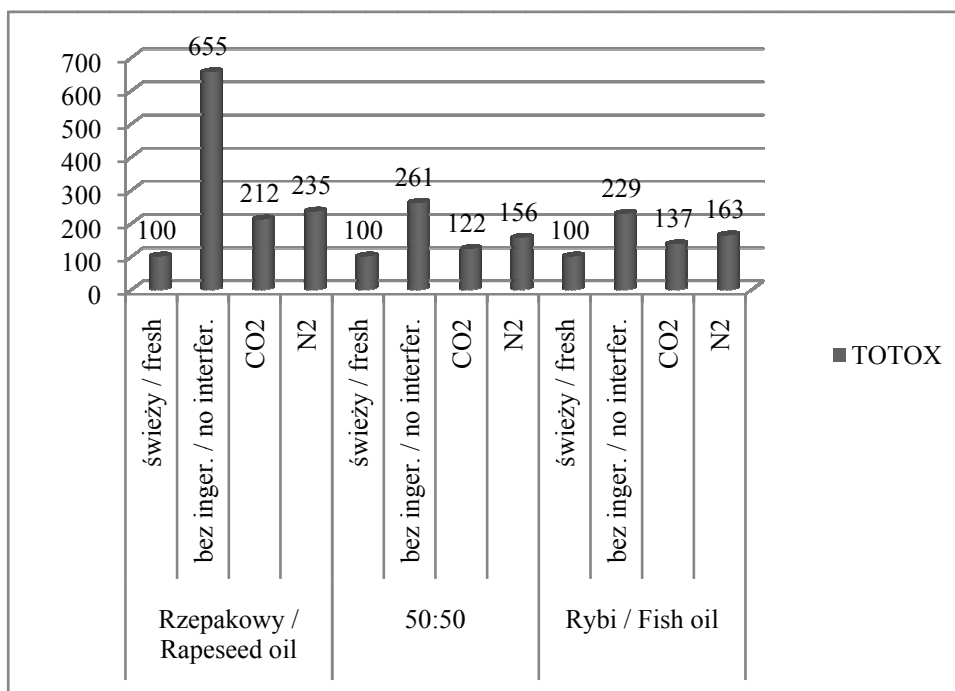


Rys. 3. Porównanie wzrostu liczby anizydynowej oleju rzepakowego, mieszaniny 50:50 i oleju rybiego po próbie termostatowej.

Fig. 3. Comparing the increase in the anisidine value of rapeseed oil, of the 50/50 mixture, and of the fish oil after the thermost test.

Wtórными produktami oksydacji są powstające z nietrwałych wodoronadtlenków krótkołańcuchowe węglowodory, aldehydy, ketony, estry, alkohole i etery. Charakterystyczny zapach zjełzalego tłuszczu wywoływany jest przez aldehydy krótkołańcuchowe i powstające z nich kwasy [3]. Również w przypadku wtórnych

produktów utleniania gazy obojętne wykazały ochronne działanie, co oznacza, że proces oksydacji został zahamowany. Najlepszy efekt, charakteryzujący się najmniejszym wzrostem liczby anizydynowej, uzyskano po zastosowaniu CO₂ w oleju rzepakowym. Obecność kwasów EPA i DHA spowodowała, że w oleju rybnym oznaczono wysoką zawartość wtórnych produktów oksydacji (LA = 30,35), jednak zastosowanie atmosfery gazów zapewniło ograniczenie wtórnych reakcji utleniania do wartości prawie dwukrotnie niższych – przy zastosowaniu N₂ LA = 19,95, a przy CO₂ LA = 18,02.



Rys. 4. Porównanie wskaźnika TOTOX oleju rzepakowego, mieszaniny 50 : 50 i oleju rybiego po próbie termostatowej.

Fig. 4. Comparing the TOTOX index of rapeseed oil, of the 50:50 mixture, and of the fish oil after the thermostat test.

Wskaźnik TOTOX (total oxidation) określa obecność pierwotnych i wtórnych produktów utleniania (szczególnie aldehydów) w tłuszczach. Badania potwierdziły, że 100 % olej rybi jest bardzo podatny na utlenianie. Świadczą o tym wysokie wartości wskaźnika TOTOX oleju świeżego (27,16), a także przechowywanego (62,02 olej bez ochrony gazowej). Wykazano ochronny wpływ gazów obojętnych, wyrażony prawie dwukrotnie niższymi wartościami TOTOX w porównaniu z próbkami bez ingerencji w atmosferę opakowania, przy czym lepszy efekt uzyskano przy zastosowaniu CO₂

(wzrost TOTOX o 37 % w porównaniu ze świeżym olejem rybim) niż N₂ (wzrost TOTOX o 63 %) (rys. 4).

Wg Bergera [1] użycie azotu jako ochrony produktów spożywczych nie tylko zapobiega oksydacji, ale także hamuje procesy hydrolizy. Usunięcie powietrza z nad oleju skutkuje usunięciem zawartej w nim wody, a w rezultacie smak i zapach oleju nie ulega niekorzystnym zmianom. Wydaje się, że stosowanie gazów obojętnych jest skuteczną, a zarazem bezpieczną zdrowotnie metodą ograniczania zmian oksydacyjnych w tłuszczach żywności, w tym także w oleju rybim.

Wnioski

1. Olej rybi jest tłuszczem bardzo podatnym na procesy utleniania ze względu na dużą zawartość długołańcuchowych PUFA. W porównaniu z olejem rzepakowym utlenia się ponad 5 razy szybciej (w teście Rancimat).
2. Dodatek oleju rybiego do oleju rzepakowego może powodować wzrost szybkości reakcji utleniania w mieszaninie.
3. Stosowanie gazów obojętnych (CO₂ i N₂) do zabezpieczenia olejów przed utlenianiem jest skuteczną metodą. Atmosfera CO₂ powoduje wzrost LOO w oleju rybim tylko o 11 % w stosunku do oleju świeżego, a w oleju bez ochrony gazowej rośnie o 84 % w teście termostatowym.

Praca była prezentowana podczas XIII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, 28 - 29 maja 2008 r.

Literatura

- [1] Berger K.: Bulk transport of edible oils. *Oils and Fats Int.*, 1992, **4**, 20-24.
- [2] Conquer J. A., Tierney M. C., Zecevic J., Bettger W. J., Fisher R. H.: Fatty acids analysis of blood plasma of patient with Alzheimer disease, other types of dementia and cognitive impairment. *Lipids*, 2000, **35** (12), 1305-1312.
- [3] Drozdowski B.: *Lipidy*. W: *Chemia żywności* (red. Sikorski Z. E.). WNT, Warszawa 2002.
- [4] Flower R. J., Perretti M.: Controlling inflammation: a fat chance? *J. Exp. Med.*, 2005, **201** (5), 671-674.
- [5] Gonzalez M. J., Gray J. I., Schemmel R. A., Dugan L., Welsch C. W.: Lipid peroxidation products are elevated in fish oil diets even in the presence of added antioxidants. *J. Nutr.*, 1992, **122** (11), 2190-2195.
- [6] Kalmijn S., Launer L. J., Ott A., Witteman J. C., Hofman A., Breteler M. M.: Dietary fat intake and the risk of incident dementia in the Rotterdam Study. *Ann. Neurol.*, 1997, **42** (5), 776-782.
- [7] Kolanowski W.: Olej rybi jako źródło kwasów tłuszczowych n-3 – znaczenie zdrowotne i wzbogacanie żywności. *Przem. Spoż.*, 2000, **54** (9), 56.
- [8] Kolanowski W.: Tłuszcz rybi – niepowtarzalna wartość odżywcza. *Żywność, Żywnienie, Prawo a Zdrowie*, 2000, **4**, 430.

- [9] Li Hsieh Y., Regenstein J. H.: Factors affecting quality of fish oil mayonnaise. J. Food Sci., 1991, **56**, 1298-1301, 1307.
- [10] Ooraikul B.: Modified atmosphere packaging (MAP). In: Food preservation techniques, red. Zeuthen P., Bøgh-Sørensen L., Woodhead Publishing Limited, England 2003, pp. 342-346.
- [11] PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
- [12] PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [13] PN-EN ISO 3960:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlencowej.
- [14] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (Test przyspieszonego utleniania).
- [15] Ruxton C. H. S., Reed S. C., Simpson M. J. A., Millington K. J.: The health benefits of omega-3 PUFA: a review of evidence. J. Hum. Nutr. Dietet., 2004, **17**, 449-459.
- [16] Sikorski Z. E.: Ryby i bezkręgowce morskie. WNT, Warszawa 2004, s. 309-330.
- [17] Simopoulos A. P.: Fatty acids. Functional foods: designer foods, pharmafoods, nutraceuticals. ed.: I. Goldberg, Chapman & Hall, New York 1994.
- [18] Villemure G., Simard R. E., Picard G.: Bulk storage of cod fillets and gutted cod (*Gadus morhua*) under carbon dioxide atmosphere. J. Food Sci., 1986, **51** (2), 317-320.
- [19] Ziemiański Ś.: Tłuszcze w żywieniu człowieka. Żyw. Człow. Met., 1997, **24** (2), 35.

APPLICATION OF INERT GASES IN IMPROVING THE OXIDATIVE STABILITY OF FISH OIL, RAPESEED OIL, AND THEIR MIXTURES

S u m m a r y

The objective of this study was to limit oxidative changes in fish oil, rapeseed oil, and in their mixtures. Three types of samples were analysed: 100 % fish oil, 100 % rapeseed oil, and their 50:50 mixture. Three types of packaging were used: without gas protection, in the N₂ atmosphere, and in the CO₂ atmosphere. During the first phase of the investigation, fresh samples were put through accelerated oxidation in the Rancimat apparatus. The induction time of fish oil was 0.90 h, of 50:50 mixture - 1.28 h, and of the rapeseed oil - 5.03 h. Next, the samples were tested using a thermostat. The peroxide and anisidine values were determined, and the TOTOX index of fat was computed for fresh samples and for samples after the seven days of investigations. It was proved that inert gases had a protective impact on samples under analysis. The best results expressed as a low peroxide and anisidine values of the samples analysed were obtained using CO₂ (LOO of fish oil increased by about 0.93 meq O₂/kg, and AV increased by about 8.11).

Key words: fish oil, rapeseed oil, oxidative stability, omega-3 acids, inert gases ☒