

Streszczenie

Przydatność wybranych metod oznaczania stabilności oksydacyjnej olejów tłoczonych na zimno

Stabilność oksydacyjna jest jednym z najważniejszych parametrów, w istotny sposób wpływających na bezpieczeństwo olejów tłoczonych na zimno. Obecnie coraz częściej do jej wyznaczenia stosuje się metody przyspieszone takie jak Rancimat czy techniki termiczne np. wysokociśnieniową kalorymetrię skaningową – PDSC. Liczne doniesienia naukowe wskazują, że wyznaczone za pomocą tych metod czasy indukcji olejów rafinowanych są silnie skorelowane, jednak brak jest badań dotyczących olejów tłoczonych na zimno.

Celem pracy było określenie przydatności wybranych metod oceny stabilności oksydacyjnej olejów tłoczonych na zimno. Plan badań opierał się na ocenie stabilności różnych olejów, ze szczególnym uwzględnieniem rzepakowych i lnianych, za pomocą aparatu Rancimat i PDSC, analizie fizykochemicznej olejów oraz wyznaczaniu parametrów kinetyki ich utleniania. Na podstawie uzyskanych wyników określono rodzaj korelacji między metodami, wpływ wybranych wyróżników jakości na stabilność olejów w testach przyspieszonych oraz porównano obliczone parametry kinetyki utleniania badanych olejów.

Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić istotną wysoką korelację ($r = 0,96$) wyników przyspieszonych testów oceny stabilności oksydacyjnej, Rancimat i PDSC, w przypadku olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, co pozwala wnioskować o przydatności i możliwości wymiennego stosowania obu tych metod do badania ich stabilności. W przypadku olejów lnianych tłoczonych na zimno nie odnotowano silnej korelacji między czasem indukcji utleniania wyznaczonym w teście Rancimat i teście PDSC ($r = 0,55$). Wykazano, że metoda Rancimat może być wykorzystywana do oceny stabilności tych olejów jedynie w wąskim zakresie temperatur pomiaru (70–105 °C) ze względu na polimeryzację oleju w wyższych temperaturach. Jednocześnie stwierdzono, że test PDSC może być z powodzeniem wykorzystywany do analizy stabilności oksydacyjnej olejów lnianych tłoczonych na zimno w temperaturach 110–140 °C. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że największy wpływ na czas indukcji utleniania olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, wyznaczony zarówno metodą Rancimat jak i PDSC, miał pierwotny (PV) (odpowiednio: $r = -0,73$ i $r = -0,80$), całkowity stopień utleniania (Totox) ($r = -0,67$ i $r = -0,75$) oraz zawartość związków fenolowych ($r = 0,67$ i $r = 0,78$). Natomiast czas indukcji badanych olejów lnianych oznaczony testem PDSC był uwarunkowany głównie początkowym stopniem utlenienia badanych olejów ($r = -0,82$) oraz zawartością związków mających właściwości przeciwutleniające ($r = 0,60$). Przeprowadzona analiza stabilności olejów o zróżnicowanym składzie kwasów tłuszczowych pozwoliła potwierdzić zależności między czasem indukcji utleniania w teście PDSC a zawartością jednonienasyconych ($r = 0,80$) i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych ($r = -0,83$). Analiza parametrów kinetyki utleniania badanych olejów rzepakowych i lnianych wykazała nieco wyższe wartości energii aktywacji tego procesu, wyliczonej na podstawie wyników testu PDSC niż testu Rancimat, co może wynikać z różnej dostępności tlenu do próbki oleju i innego przebiegu jej utleniania.

Słowa kluczowe: czas indukcji, olej lniany, olej rzepakowy, olej tłoczony na zimno, PCA, PDSC, Rancimat, stabilność oksydacyjna, współczynnik korelacji.

Summary

Usefulness of selected methods for assessing the oxidative stability of cold-pressed oils

Oxidation stability is one of the most important parameters which significantly affects cold pressed oils safety. Nowadays, accelerated methods such as Rancimat and thermal techniques, for example, high-pressure scanning calorimetry – PDSC, are used to determine oils oxidative stability. Numerous scientific studies reported that the induction times of refined oils determined by Rancimat and PDSC methods are strongly correlated, but there are no studies concerning cold-pressed oils.

The aim of the study was to evaluate the usefulness of selected oxidative stability assessment methods of cold-pressed oils. The research plan was based on the stability evaluation of various oils, with particular reference to rapeseed and linseed oil, using the Rancimat and PDSC apparatus, physicochemical analysis of oils and determination of kinetic parameters of their oxidation. Based on the obtained results, the type of correlation between analyzed methods, the influence of selected quality factors on oils stability in accelerated tests were determined. Moreover, the calculated oxidation kinetics parameters of the investigated oils were compared.

Obtained results showed a significant high correlation ($r = 0.96$) accelerated oxidation stability tests results (Rancimat and PDSC), in the case of cold-pressed rapeseed oils, that allows concluding that both methods are useful and may be used interchangeably to study rapeseed oils stability. In the case of cold-pressed linseed oils, there was no strong correlation between the induction time determined in the Rancimat and PDSC tests ($r = 0.55$). It has been shown that the Rancimat method can be used to assess the stability of these oils only in the narrow measurement temperature range (70–105 °C), due to polymerisation of the oil at higher temperatures. At the same time, it was found that the PDSC test can be successfully used to analyse the oxidative stability of cold-pressed linseed oils at temperatures 110–140 °C. On the basis of the conducted research, it was found that the greatest influence on the cold-pressed rapeseed oils oxidation induction time, determined both by the Rancimat and PDSC methods, had peroxide value (PV) ($r = -0.73$ and $r = 0.80$, respectively), total oxidation degree (Totox) ($r = -0.67$ and $r = -0.75$) and the content of phenolic compounds ($r = 0.67$ and $r = 0.78$). However, the induction time of tested linseed oils determined with the PDSC test was determined mainly by the initial oxidation state of the tested oils ($r = -0.82$) and the content of compounds with antioxidant properties ($r = 0.60$). The analysis of the stability of oils with different fatty acid composition confirmed the relationship between the oxidation induction time in the PDSC test and the monounsaturated content ($r = 0.80$) and polyunsaturated fatty acids ($r = -0.83$). Results of examined rapeseed and linseed oils' oxidation kinetics parameters presented slightly higher values of activation energy of this process, what may be caused from different oxygen availability to the oil sample and its different course of the oxidation process.

Keywords: induction time, linseed oil, rapeseed oil, cold-pressed oil, PCA, PDSC, Rancimat, oxidative stability, correlation coefficient.