

PAWEŁ GÓRNAŚ, ALEKSANDER SIGER,
MAŁGORZATA NOGALA-KAŁUCKA, KRZYSZTOF POLEWSKI

**PORÓWNANIE ZMIAN OKSYDACYJNYCH I EFEKTYWNOŚCI
WIĄZANIA WOLNYCH RODNIKÓW W TRAKCIE
PRZECHOWYWANIA OLEJÓW ROŚLINNYCH TŁOCZONYCH NA
ZIMNO ORAZ ICH RAFINOWANYCH ODPOWIEDNIKÓW**

Streszczenie

Celem podjętych badań było porównanie zmian stabilności oksydacyjnej olejów roślinnych – sojowego i słonecznikowego, uzyskanych metodami tłoczenia na zimno oraz rafinacji - w czasie ich przechowywania oraz określenie efektywności wiązania wolnych rodników przez układy natywnych przeciwutleniaczy, zawartych w testowanych olejach. Próby termostatowano w temp. 60°C bez dostępu światła. W celu określenia zachodzących zmian oznaczono: liczbę nadtlenkową, ilość wiązanych rodników DPPH[•] oraz zawartość tokoferoli w trakcie przechowywania olejów.

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że najszybciej w temp 60°C procesy utleniania zachodziły w oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno, znacznie wolniej w obu olejach rafinowanych, natomiast najwolniej w oleju sojowym tłoczonym na zimno. Najwyższą efektywność wiązania wolnych rodników DPPH[•] przez układ obecnych przeciwutleniaczy stwierdzono w rafinowanym oleju sojowym, a pozostałe oleje wykazały niższą aktywność, ale o zbliżonych do siebie wartościach. W trakcie przechowywania olejów następowało zmniejszenie zawartości tokoferoli, przy czym było ono zróżnicowane w przypadku poszczególnych homologów oraz zależało od rodzaju badanego oleju.

Słowa kluczowe: olej roślinny, tokoferol, liczba nadtlenkowa (LOO), DPPH[•].

Wprowadzenie

Triacyloglicerole stanowią 98% masy wszystkich komponentów tłuszczowych wchodzących w skład olejów roślinnych [2, 10]. Zawartość innych składników, takich jak: związki fenolowe, tokoferole, karotenoidy, sterole, fosfolipidy, woski czy skwalen są uzależnione od gatunku i rodzaju rośliny oleistej, od położenia geograficznego jej

Mgr inż. P. Górnaś, dr hab. K. Polewski prof. AR, Katedra Fizyki, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań, mgr inż. A. Siger, dr hab. M. Nogala-Kałucka prof. AR., Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego, ul. Mazowiecka 48, 60-623 Poznań

uprawy, a także późniejszego procesu technologicznego otrzymywania oleju [2]. Trwałość roślinnych olejów tłoczonych na zimno jest uwarunkowana głównie jakością nasion [16], ich przechowywaniem oraz sposobem uzyskiwania oleju [18]. Przeprowadzany proces rafinacji olejów roślinnych to szereg etapów polegających na usuwaniu z oleju związków wpływających na walory smakowo-zapachowe, jak również tych, których obecność pogarsza trwałość otrzymywanego oleju [15]. Najbardziej niekorzystnym etapem rafinacji jest dezodoryzacja powodująca hydrolizę, polimeryzację, tworzenie się kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans oraz zmniejszenie zawartości tokoferoli i polifenoli. Ilość powstających kwasów trans zależy od zawartości i rodzaju kwasów tłuszczowych w odwanianym oleju, a także od temperatury, ciśnienia i czasu trwania procesu [2].

Organizm ludzki nie potrafi syntetyzować tokoferoli, stąd ich najbogatszym źródłem są oleje roślinne obecne w racjonalnej diecie. Mają one właściwości przeciwutleniające, a ich aktywność uzależniona jest od homologicznej formy, ilości, jak również innych związków obecnych w olejach, które mogą oddziaływać synergistyczne. Spożywanie m.in. olejów roślinnych zapewnia utrzymanie potencjału przeciwutleniającego naszego organizmu na określonym poziomie [7]. Stąd do przygotowywania posiłków, zamiast tradycyjnie stosowanych olejów rafinowanych, poleca się coraz szerszą gamę olejów tłoczonych na zimno ze względu na zawartość związków biologicznie czynnych, takich jak: fosfolipidy, sterole czy karotenoidy [5]. Potencjał przeciwutleniający jest szeroko stosowanym i ważnym parametrem charakteryzującym różnego rodzaju produkty pochodzenia roślinnego np. wina, soki, herbaty, oleje, jak również świeże owoce, warzywa itp. Określanie potencjału związane jest z substancjami zdolnymi do ochrony biologicznych systemów przed szkodliwymi reakcjami będącymi przyczyną nadmiernego utleniania, wywołanego reaktywnymi formami tlenu oraz obecnością wolnych rodników.

W związku z pojawieniem się na naszym rynku szerokiego asortymentu olejów tłoczonych na zimno, w niniejszej pracy przebadano tak uzyskany olej sojowy i słonecznikowy w celu porównania stabilności oksydacyjnej i efektywności wiązania wolnych rodników przez zawarte w nich układy naturalnych przeciwutleniaczy, analizom poddano także ich rafinowane odpowiedniki.

Materiał i metody badań

W badaniach użyto następujących olejów zakupionych na lokalnym rynku: sojowego tłoczonego na zimno (EFAVIT ZWO Poznań), sojowego rafinowanego (DAVID – Włochy) o liczbie nadtlenkowej odpowiednio 2,22 i 1,99 oraz słonecznikowego tłoczonego na zimno (EFAVIT ZWO Poznań) i słonecznikowego rafinowanego (DAVID – Włochy) o liczbie nadtlenkowej 2,06 i 3,05. Próby olejów przechowywano na płytkach Petriego o grubości warstwy 1 cm, w temp. $60 \pm 1^\circ\text{C}$ bez dostępu światła.

Użyte standardy tokoferoli (-T) to: alfa- (α -T), beta- (β -T), gamma- (γ -T), delta- (δ -T), o stopniu czystości $\geq 95\%$ (Calbiochem).

Oznaczanie liczby nadtlenkowej

Liczbę nadtlenkową (LOO) oznaczano zgodnie z PN-ISO 3960 [11]. Otrzymane wartości liczby nadtlenkowej prób olejów przechowywanych w temp. 60°C przedstawiono również w formie stałej utleniania k_{LOO} [19].

Przygotowanie prób do oznaczeń tokoferoli

Do 1 g oleju dodawano 0,25 g pirogalolu, 4 ml alkoholu etylowego absolutnego oraz 1 ml 60% KOH i zmydlano. Następnie ekstrahowano próbę eterem etylowym. Ekstrakty substancji niezmydlających się (SNZ) przemywano do zaniku reakcji alkalicznej i sączono przez warstwę bezwodnego Na_2SO_4 . Eter odparowywano, a SNZ przenoszono ilościowo heksanem do kolbki miarowej.

Oznaczenia tokoferoli w olejach przy zastosowaniu HPLC

Rozdziału, identyfikacji jakościowej i ilościowej homologicznych tokoferoli dokonywano metodą HPLC (Waters-600) z kolumną LiChrosorb Si 60 (250 x 4,6 mm, 5 μm). Fazę ruchomą stanowił *n*-heksan z 1,4-dioksanem w stosunku 97:3 (v/v) o szybkości przepływu 1,5 ml/min. Stosowano detektor fluorymetryczny (WatersTM 474) przy wzbudzeniu $\lambda = 295$ nm i emisji $\lambda = 330$ nm oraz komputerowy system sterowania Waters Millennium 33. Zawartość tokoferoli obliczano na podstawie krzywych kalibracyjnych wykonywanych ze standardów tokoferoli [11].

Oznaczanie efektywności wiązania rodników DPPH[•]

Efektywność wiązania wolnych rodników 1,1-difenylo-2-pikrylohydrozylowych (DPPH[•]) wykonano według Espina i wsp. [6]. Metoda ta polega na spektrofotometrycznym pomiarze zmiany intensywności barwy roztworu w zależności od pozostałości rodników DPPH[•] po reakcji z układem przeciwutleniaczy zawartych w próbie. Pełną charakterystykę właściwości przeciwutleniających układu przeciwutleniaczy zawartych w badanych olejach wyrażono za pomocą następujących wyróżników:

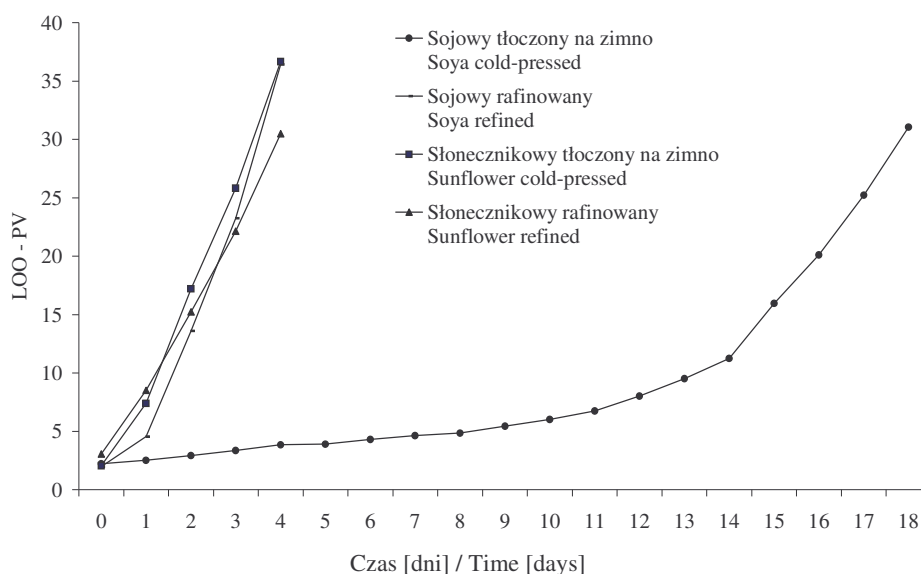
- stałej wiązania wolnych rodników DPPH[•] ($k_{\text{DPPH}^{\bullet}}$) [3],
- stężenia przeciwutleniacza potrzebnego do zmniejszenia początkowej zawartości rodników DPPH[•] o połowę (EC_{50}) [4],
- czasu potrzebnego ($T_{\text{EC}_{50}}$) do osiągnięcia stałego stężenia DPPH[•] przy stężeniu przeciwutleniaczy odpowiadającym EC_{50} [17],
- efektywności przeciwrodnikowej (AE) wyrażonej w ekwiwalentach Troloxu [1, 17]

Analiza statystyczna wyników

Wszystkie analizy wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach, a otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej, wykorzystując w tym celu jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA oraz testy post-hoc Tuckey'a na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Stosowano program Statistica 6,0 firmy StatSoft.

Wyniki i dyskusja

W przeprowadzonych badaniach oleje sojowy i słonecznikowy tłoczone na zimno, jak i rafinowane, testowano w temp. 60°C bez dostępu światła. Próby ulegały bardzo szybko zmianom oksydacyjnym, rejestrowanym poprzez wzrost liczby nadtlenkowej. Oleje miały zbliżone początkowe wartości LOO. Jedynie w oleju słonecznikowym rafinowanym wynosiła ona 3,05, co niewątpliwie mogło wpłynąć na jego szybsze utlenianie. Krygier i wsp. [9] podkreślają, że rozważając różnice w stabilności oleju tłoczonego na zimno i rafinowanego należy zwrócić uwagę na różne wyjściowe wartości LOO.



Rys. 1. Zmiany wartości liczby nadtlenkowej olejów roślinnych przechowywanych w temp. 60°C.

Fig. 1. Change of peroxide value in plant oils in temperature of 60°C.

Na rys. 1. przedstawiono graficznie krzywe utleniania badanych prób olejów, które są średnią z trzech powtórzeń. Z testowanych olejów najwolniej ulegał utlenianiu olej sojowy tłoczony na zimno (tab. 1), osiągając LOO powyżej 25 po 17 dniach, natomiast pozostałe oleje przekroczyły tę wartość LOO po 4 dniach testu (rys. 1).

Tabela 1

Stałe prędkości utleniania (k_{LOO}) olejów roślinnych przechowywanych w temp. 60°C.

Rate constant of peroxidation (k_{LOO}) in plant oils stored at 60°C.

Olej roślinny Plant oil	Stała k_{LOO} [LOO·dzien ⁻¹] 60°C Constant k_{PV} [PV·day ⁻¹] 60°C
Sojowy tłoczony na zimno Cold-pressed soya oil	$13,68 \times 10^{-2} \pm 0,539 \times 10^{-2}$ (a)*
Sojowy rafinowany Refined Soya oil	$75,60 \times 10^{-2} \pm 1,638 \times 10^{-2}$ (c)*
Słonecznikowy tłoczony na zimno Cold-pressed sunflower oil	$72,89 \times 10^{-2} \pm 1,105 \times 10^{-2}$ (c)*
Słonecznikowy rafinowany Refined sunflower	$56,75 \times 10^{-2} \pm 0,803 \times 10^{-2}$ (b)*

* – odmiennymi inskrypcjami literowymi oznaczono wartości średnie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$ / different inscription letters point to mean values that differ statistically significantly on a level of significance being $\alpha = 0,05$.

Tabela 2

Zawartość tokoferoli w olejach roślinnych.

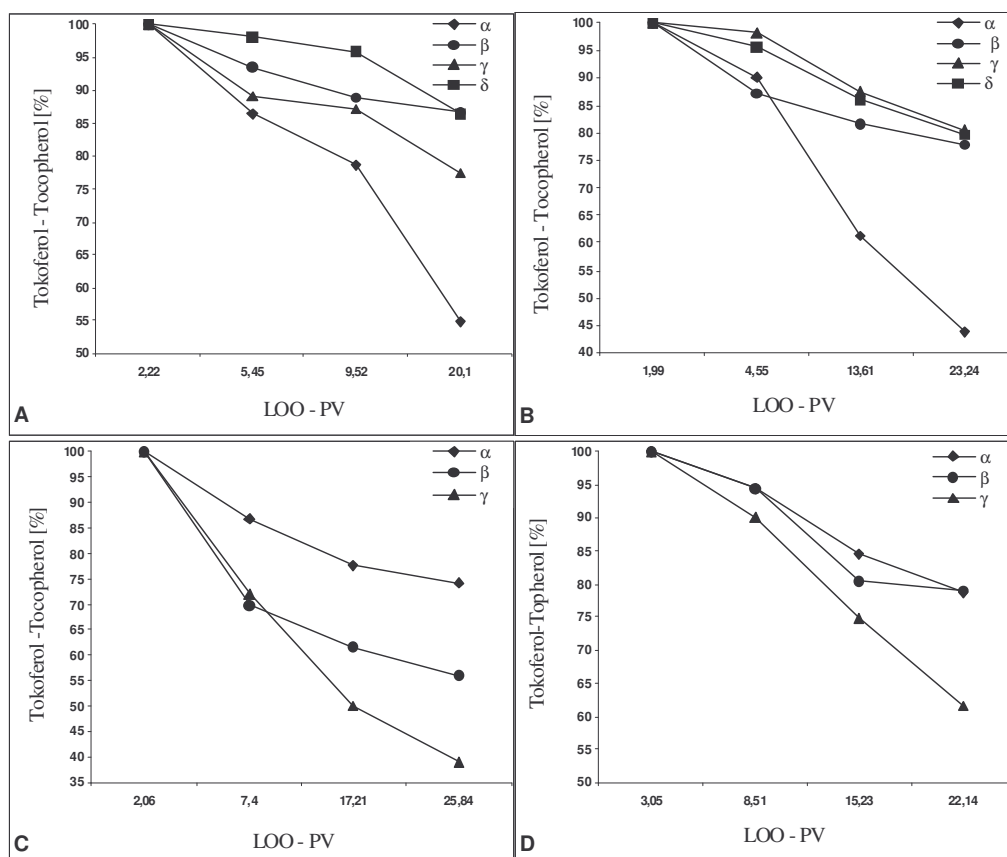
Contents of tocopherols in plant oils.

Olej roślinny Plant oil	Zawartość tokoferoli Contents of tocopherols [mg/100g]				Suma tokoferoli Tocopherols total [mg/100g]
	α -T	β -T	γ -T	δ -T	
Sojowy tłoczony na zimno Cold-pressed soya oil	15,90	0,90	36,24	5,68	$58,72 \pm 0,124$ (a)*
Sojowy rafinowany Refined soya oil	20,18	2,35	74,01	24,31	$120,85 \pm 0,142$ (b)*
Słonecznikowy tłoczony na zimno Cold-pressed sunflower oil	79,11	3,45	4,13	-	$86,69 \pm 0,096$ (a)*
Słonecznikowy rafinowany Refined sunflower oil	87,85	1,80	1,12	-	$90,77 \pm 0,055$ (b)*

Objaśnienia jak w tab. 1. / Denotations as in Tab. 1.

Stałe k_{LOO} (tab. 1) przedstawiają różnice pomiędzy szybkością utleniania się poszczególnych olejów, a wynikają one ze składu oraz ilości przeciwutleniaczy, a także substancji towarzyszących w badanych olejach. Przeprowadzone doświadczenia nie potwierdzają badań przeprowadzonych przez Rotkiewicz [14], w których wykazano, że oleje tłoczone na zimno charakteryzuje mniejsza stabilność niż rafinowane. W przypadku prób oleju sojowego właśnie tłoczony charakteryzował się większą stabilnością oksydacyjną w temp. 60°C. Początkowa zawartość sumaryczna

tokoferoli w olejach była statystycznie istotnie różna. Olej sojowy rafinowany zawierał dwukrotnie więcej tokoferoli ogółem w porównaniu z jego tłoczonym odpowiednikiem. Olej słonecznikowy rafinowany zawierał statystycznie istotnie więcej tokoferoli ogółem w porównaniu z olejem słonecznikowym tłoczonym na zimno.

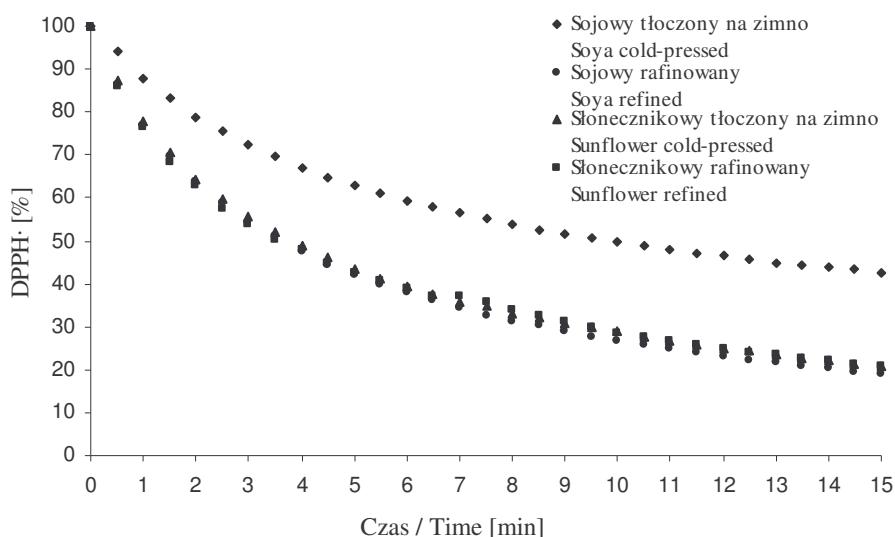


Rys. 2. Zmiany zawartości tokoferoli w olejach (A – sojowy tłoczony na zimno, B – sojowy rafinowany, C – słonecznikowy tłoczony na zimno, D – słonecznikowy rafinowany).

Fig. 2. Changes in the tocopherol contents in oils (A – cold-pressed soya oil; B – refined soya oil; C – cold-pressed sunflower oil; D – refined sunflower oil).

Dokonując oceny homologów tokoferoli stwierdzono, że olej słonecznikowy rafinowany zawierał więcej α -T, a mniej β - i γ -T niż olej słonecznikowy tłoczony na zimno. W trakcie procesu utleniania w badanych olejach następowało statystycznie istotne zmniejszanie się zawartości tokoferoli (rys. 2). W olejach słonecznikowych najszybciej ulegał rozkładowi γ -T, a w przypadku olejów sojowych α -T. Pod względem zawartości tokoferoli oleje rafinowane wykazywały wartości wyższe niż tłoczone na zimno (tab. 2). Podobne obserwacje wynikają z badań Krygiera i wsp. [9].

Doświadczenie z wiązaniem rodników DPPH[•] przez układ przeciwutleniaczy zawarty w badanych olejach wykazało, że kinetyka tego wiązania w poszczególnych olejach była różna. Szczególnie duże różnice zaobserwowano w przypadku oleju sojowego tłoczonego na zimno i rafinowanego (rys. 3).



Rys. 3. Zmniejszanie zawartości rodników DPPH pod wpływem przeciwutleniaczy zawartych w olejach roślinnych.

Fig. 3. Quantity of DPPH radicals decreasing owing to the impact of antioxidants in plant oils.

Najsukuteczniej wiązały rodniki DPPH[•] próby olejów sojowego rafinowanego, pośrednio słonecznikowego rafinowanego i słonecznikowego tłoczonego na zimno, a najwolniej sojowego tłoczonego na zimno. W doświadczeniu przeprowadzonym z 57 olejami roślinnymi nad zdolnością przeciwutleniaczy do wiązania rodników DPPH[•] Espin [6] dowiódł także zróżnicowanej efektywności w ich dezaktywacji. Niewątpliwą zaletą metody z rodnikami DPPH[•] jest fakt, że oznaczenie przeprowadza się w temperaturze pokojowej, co eliminuje ryzyko termicznego niszczenia testowanych substancji [3]. Uzyskanych wyników nie można jednak przypisać konkretnemu przeciwutleniaczowi, lecz ich układowi zawartemu w próbce [13]. Zmniejszenie ilości przeciwutleniaczy w olejach powodowało wzrost LOO, co równocześnie wpływało na zmniejszenie skuteczności wiązania rodników DPPH[•] i wpływało na różnice pozostałych wyróżników procesu autooksydacji w każdym z czterech badanych olejów (tab. 3).

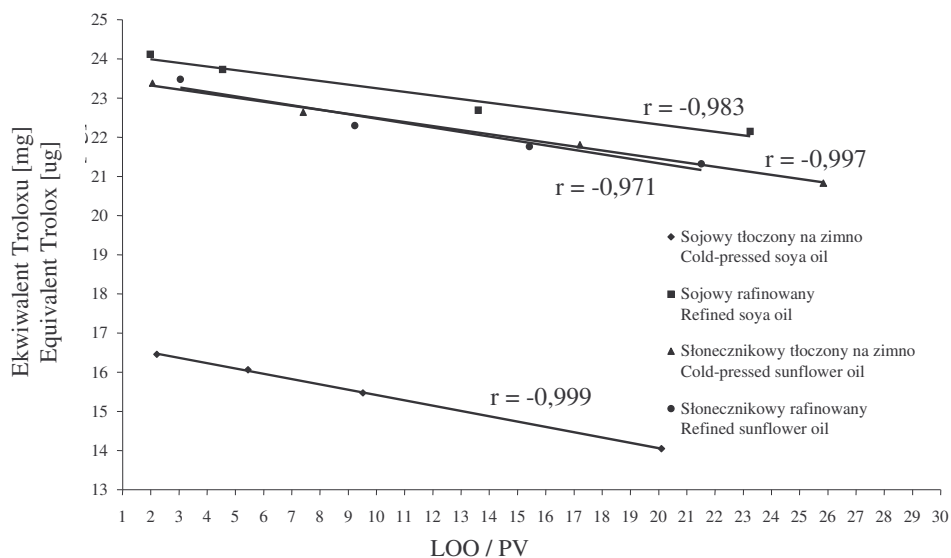
Tabela 3

Charakterystyka właściwości przeciwutleniającej DPPH[•] olejów roślinnych przechowywanych w temp. 60°C.

The profile of DPPH* antioxidant feature of plant oils stored at 60°C.

Olej roślinny Plant oil	LOO	Stała k_{DPPH} Constant k_{DPPH} [%DPPH* \cdot min $^{-1}$]	T_{EC50} [min]	EC_{50} [mg]	AE	Ekwiwalent Troloxu Trolox equivalent [μ g]
Sojowy tłoczony na zimno Cold-pressed soya oil	2,22	$5,42 \times 10^{-2}$	12,78	90,50	$0,86 \times 10^{-3}$	16,46
	5,45	$5,09 \times 10^{-2}$	13,62	93,33	$0,79 \times 10^{-3}$	16,06
	9,52	$4,95 \times 10^{-2}$	14,00	96,62	$0,74 \times 10^{-3}$	15,47
	20,10	$4,38 \times 10^{-2}$	15,82	104,92	$0,60 \times 10^{-3}$	14,05
Sojowy rafinowany Refined soya oil	1,99	$10,66 \times 10^{-2}$	6,50	57,89	$2,66 \times 10^{-3}$	24,12
	4,55	$10,27 \times 10^{-2}$	6,75	58,80	$2,52 \times 10^{-3}$	23,73
	13,61	$9,41 \times 10^{-2}$	7,37	62,34	$2,18 \times 10^{-3}$	22,69
	23,24	$8,99 \times 10^{-2}$	7,71	64,89	$2,00 \times 10^{-3}$	22,15
Słonecznikowy tłoczony na zimno Cold pressed sunflower oil	2,06	$9,94 \times 10^{-2}$	6,97	60,46	$2,37 \times 10^{-3}$	23,38
	7,40	$9,22 \times 10^{-2}$	7,52	63,12	$2,11 \times 10^{-3}$	22,64
	17,21	$8,64 \times 10^{-2}$	8,03	65,09	$1,91 \times 10^{-3}$	21,81
	25,84	$7,89 \times 10^{-2}$	8,79	67,83	$1,68 \times 10^{-3}$	20,83
Słonecznikowy rafinowany Refined sunflower oil	3,05	$9,75 \times 10^{-2}$	7,11	61,66	$2,28 \times 10^{-3}$	23,48
	8,51	$8,90 \times 10^{-2}$	7,79	64,36	$2,00 \times 10^{-3}$	22,30
	15,23	$8,52 \times 10^{-2}$	8,14	66,29	$1,85 \times 10^{-3}$	21,76
	22,14	$8,08 \times 10^{-2}$	8,58	67,31	$1,73 \times 10^{-3}$	21,32

Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy LOO, a całkowitą aktywnością przeciwutleniającą wyrażoną w ekwiwalentach Troloxu. Uzyskano wysokie współczynniki korelacji liniowej (r), co świadczy o znacznym wpływie LOO na efektywność wiązania rodników DPPH* (rys. 4). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że nie tylko zawartość homologów tokoferoli wpływała na szybkość procesu utleniania olejów. Dowodem jest to, że olej sojowy tłoczony na zimno wykazywał znacznie większą trwałość niż sojowy rafinowany, mimo że zawartość początkowa tokoferoli była dwukrotnie mniejsza. Dlatego należałoby rozpatrzyć także wpływ pozostałych substancji towarzyszących w olejach, jak związki fenolowe, sterole, beta-karoten czy fosfolipidy.



Rys. 4. Zależność aktywności przeciwutleniającej olejów roślinnych wyrażonej w ekwiwalentach Troloxu od liczby nadtlenkowej.

Fig. 4. The dependence between antioxidant activity, expressed in equivalents of Trolox, of plants oils and the peroxide value.

Efekt ten mógł być wywołany np. obecnością fosfolipidów. Są one usuwane w procesie rafinacji, aby zapobiec nadmiernemu ciemnieniu olejów podczas dezodoryzacji w wysokiej temperaturze [8]. Fosfolipidy wykazują efekt „tarczy” przed tlenem, tworząc ochronną powierzchnię graniczną pomiędzy olejem a powietrzem, tym samym zmniejszając jego dostęp i ilość w oleju [18]. Mimo, że olej sojowy tłoczony na zimno charakteryzował się wysoką odpornością na utlenianie, to jego aktywność w wiązaniu rodników DPPH[•] była najniższa, co prawdopodobnie wiąże się z mniejszą zawartością tokoferoli w porównaniu z olejem sojowym rafinowanym. Oznacza to, że oleje tłoczone na zimno niekoniecznie musi cechować mniejsza odporność na utlenianie, a z drugiej strony olej najbardziej trwały nie musi wykazywać najlepszej aktywności przeciwrodnikowej. Będzie to zależało od rodzaju przeciwutleniczy, ich ilości i wzajemnych proporcji, jak również od pozostałych substancji towarzyszących obecnych w olejach roślinnych.

Wnioski

1. W warunkach przeprowadzonego testu najszybciej utleniały się próby oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno, a najwolniej zimno tłoczonego sojowego.
2. Podczas przechowywania prób olejów następował spadek zawartości tokoferoli, przy czym ubytek poszczególnych homologów był zróżnicowany w oleju sojowym, jak i w słonecznikowym.

3. Badane oleje różniły się między sobą efektywnością oraz szybkością wiązania rodników DPPH[•]. Najszybszy w usuwaniu rodników DPPH[•] okazał się układ przeciwutleniaczy w oleju sojowym rafinowanym, a najwolniej wiązały rodniki przeciwutleniacze zawarte w oleju sojowym tłoczonym na zimno. Wraz ze wzrostem LOO olejów zmniejszała się ich efektywność w usuwaniu rodników DPPH[•].

Pracę wykonano w ramach grantu KBN 2 P06T 01627

Literatura

- [1] Aruoma O. I.: Methodological considerations for characterizing potential antioxidant action of bioactive components in plant foods. *Mutation Research*, 2003, **523**, 9-20.
- [2] Beardsell D., Francis J., Ridley D.: Health promoting constituents in plant derived edible oils. *J. Food Lipid.*, 2002, **9** (1), 1-34.
- [3] Bondet V., Brand-Williams W., Berset C.: Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH[•] free radical method. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 1997, **30**, 609-615.
- [4] Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C.: Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. -Wiss. u. – Technol*, 1995, **28**, 25-30.
- [5] Eitenmiller R., Lee J.: *Vitamin E - Food Chemistry, Composition, and Analysis*. Marcel Dekker, Inc., USA 2004.
- [6] Espin J. C., Soler-Rivas C., Wichers H.J.: Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48** (3), 648-656.
- [7] Kamal-Eldin A., Appelqvist L.A.: The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 1996, **31**, 671-701.
- [8] Kim I., Kim J., Lee K, Tak T.: Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. *J. Membrane Sci.*, 2002, **205**, 113-123.
- [9] Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grzeźkiewicz S., Obiedziński M.: Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1998, Tom **XIX**, 573-582.
- [10] Lechner M., Reiter B., Lorbeer E.: Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis. *J. Chromatography*, 1999, **857**, 231-238.
- [11] Nogala-Kalućka M., Gogolewski M., Lampart-Szczapa E., Jaworek M., Siger A., Szulczewska A.: Determination of vitamin E active compounds as biological antioxidants occurring in oilseeds of the selected rape varieties. *Rośliny Oleiste*, 2003, **XXIV**, 587-596.
- [12] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenującej.
- [13] Prakash A.: Antioxidant activity. *Analytical Progress*, 2001, **19** (2), 1-5.
- [14] Rotkiewicz D., Konopka I., Sobieski G.: Stabilność olejów tłoczonych i ekstrahowanych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1995, **XVI**, 193-300.
- [15] Rotkiewicz D., Konopka I., Żylik S.: Stan badań nad optymalizacją procesu przetwórstwa nasion rzepaku. *Rośliny Oleiste*, 1999, **XX**, 151-168.
- [16] Rotkiewicz D., Konopka I.: Trwałość olejów rzepakowych tłoczonych na zimno z nasion o zróżnicowanej jakości. *Rośliny Oleiste*, 1998, **XIX**, 583-591.

- [17] Sanchez-Moreno C., Larrauri J. A., Saura-Calixto F.: A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agric.*, 1998, **76**, 270-276.
- [18] Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38 (1-2)**, 42-57.
- [19] Topallar H., Bayrak Y., Iscan M.: A Kinetic study on the auto-oxidation of sunflower seed oil, *JAACS*, 1997, **74**, 1323-1327.

**THE COMPARATIVE ANALYSIS OF OXIDATIVE CHANGES AND EFFECTIVENESS
OF QUENCHING FREE RADICALS WHILE STORING COLD PRESSED
VEGETABLE OILS AND THEIR REFINED EQUIVALENTS**

S u m m a r y

The objective of the investigations performed was to compare changes in the oxidative stability of two plant oils: soya oil and sunflower oil, occurring when storing them. Both the soya oil and sunflower oil were produced using cold pressure and refining processes. Another aim was to determine the effectiveness of quenching free radicals by systems of native antioxidants contained in the oil samples tested. The samples were thermostated at 60°C, and without light. In order to identify changes, the following parameters were determined: peroxide value, quantity of free radicals (DPPH) being scavenged, and tocopherol contents during the oil storage.

On the basis of the results obtained, it was stated that the rate of oxidation processes was the highest at 60°C in the cold-pressed sunflower oil; it was significantly lower in the two refined oils, and in the cold-pressed soya oil, it was the lowest. The active antioxidant system present in the oils appeared to be the most efficient in quenching free radicals DPPH in the refined soya oil. Its effectiveness was lower in all other oils, although its value was comparable (similar). The tocopherol contents decreased while storing oil samples, and the decrease degree was different for individual tocopherol homologues; additionally, it depended on the type of oil.

Key words: plant oil, tocopherol, peroxide value (PV), DPPH* 