

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Oleje roślinne w tym olej rzepakowy, które są bogatym źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych ulegają z łatwością procesom oksydacyjnym odpowiedzialnym za pogorszenie ich właściwości fizyko-chemicznych, odżywczych i sensorycznych, co może mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzkie. Obecne w olejach naturalne antyoksydanty m.in.: polifenole i witaminy w nich rozpuszczalne nie wystarczają aby skutecznie przeciwdziałać niekorzystnym reakcjom utleniania. Dodatkowo są one w znacznych ilościach usuwane w trakcie procesu technologicznego. Z tego powodu niezwykle istotna jest suplementacja finalnego produktu – oleju rafinowanego związkami o charakterze przeciwutleniającym.

Zsyntetyzowany po raz pierwszy fenolipid – OSA oraz estry kwasu kawowego, ferulowego i alkoholu oktylowego według zmodyfikowanej estryfikacji Fischera, z wysoką wydajnością mają charakter amfifilowy, co umożliwia ich łatwe rozpuszczanie w oleju, a ponadto cechują się właściwościami antyoksydacyjnymi i antydrobnoustrojowymi.

Porównano właściwości antyoksydacyjne otrzymanych fenolipidów ze związkami przeciwutleniającymi stosowanymi w przemyśle spożywczym. Estry oktylowe pochodnych kwasu hydroksycynamonowego odznaczały się zdolnością do redukcji kationorodnika ABTS i rodnika DPPH, jednakże niższą niż hydrofilowe kwasy fenolowe, które stanowiły substrat podczas ich syntezy.

Poza tym, po raz pierwszy otrzymany OSA, a także OCA posiadały właściwości przeciwdrobnoustrojowe przejawiające się wyraźną inhibicją wzrostu bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz drożdży, natomiast nie hamowały wzrostu pleśni.

Suplementacja rafinowanego oleju rzepakowego estrami oktylowymi znacząco poprawiła właściwości antyutleniające oznaczone metodą DPPH (361 – 15191 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$) i stabilność oksydacyjną oleju analizowaną w teście Rancimat (IP = 4,0 – 12,5 h) w porównaniu do oleju niesuplementowanego (DPPH = 334 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ i IP = 3,9 h). Zwiększenie ilości dodawanych fenolipidów do oleju z 0,005 do 0,9% spowodowało wzrost aktywności antyutleniających i wydłużyło czas indukcji wzbogaconych olejów.

Potwierdzono zależność mocy przeciwutleniającej fenolipidów od ich budowy chemicznej, przede wszystkim ilości i rozmieszczenia grup hydroksylowych i metoksyloowych w pierścieniu aromatycznym. Ilość grup oraz ich ułożenie w pozycji *orto* lub *para* determinuje właściwości antyutleniające, co pozwala na uszeregowanie zsyntetyzowanych związków ze względu na ich zdolności przeciwutleniające w następującej kolejności OCA > OSA > OFA.

Ponadto, stwierdzono, iż olej suplementowany OSA otrzymanym po raz pierwszy i poddany przyspieszonemu testowi przechowalniczemu wykazywał mniejszą redukcję aktywności przeciwutleniającej sięgającą ok. 20 – 40% w porównaniu do kontrolnego rafinowanego oleju rzepakowego bez egzogennych antyoksydantów, dla którego zanotowano spadek mocy przeciwutleniającej w granicach 55 – 70% w zależności od stosowanej metody analitycznej. Zauważono także opóźnienie procesów oksydacji na podstawie obniżenia ilości pierwotnych (ok. 7%) i wtórnych (ok. 34%) produktów utlenienia w fortyfikowanym OSA oleju rzepakowym w trakcie przyspieszonego testu przechowalniczego.

Aktywność antyutleniająca oleju rzepakowego zależy nie tylko od rodzaju i stężenia dodanego antyoksydantu, ale także od warunków przechowywania i użytego opakowania. Najniższy spadek mocy przeciwutleniającej wykazywały oleje rzepakowe bez i z antyoksydantami egzogennymi przechowywane w zaciemnionym miejscu o obniżonej temperaturze, zaś oleje narażone na bezpośrednie działanie promieniowania UV charakteryzowały się najmniejszą aktywnością antyutleniającą. Chociaż butelki ze szkła o barwie bursztynowej zapewniły lepszą ochronę antyoksydantów w analizowanych olejach niż te wykonane ze szkła transparentnego. Wzbogacenie oleju rzepakowego OSA w ilości 0,5% podniosło od 6 do 27-krotnie wartość aktywności antyutleniającej w zależności od

stosowanej metody analitycznej i miejsca magazynowania, zaś dodatek tego fenolipidu w stężeniu 0,02% spowodował wzrost mocy przeciwutleniającej od 1 do 4 razy w porównaniu z olejem niefortyfikowanym.

Ponadto, porównano zmiany właściwości przeciwutleniających oleju rzepakowego w trakcie przyspieszonego testu przechowalniczego po dodaniu OCA i OFA oraz powszechnie stosowanych antyoksydantów BHA i BHT w dopuszczalnej dawce wynoszącej 0,02%. Aktywność antyutleniająca analizowanych olejów malała w następującej kolejności olej suplementowany BHA > olej z OCA > olej z BHT > olej z OFA > olej niewzbogacony. Przy czym, olej fortyfikowany OCA i BHA wykazywał porównywalne wartości potencjału antyoksydacyjnego większe ok. 2-krotnie w stosunku do kontrolnego oleju rzepakowego bez syntetycznych antyoksydantów (pomijając wyniki otrzymane metodą FC). Natomiast, ilość hydroksynadtlenków w olejach z dodatkiem syntetycznych antyoksydantów poddanych przyspieszonemu testowi przechowalniczemu obniżyła się o ok. 40 – 60% w stosunku do oleju niesuplementowanego za wyjątkiem oleju z OFA. Jednak suplementacja nie zahamowała powstawania wtórnych produktów utlenienia, po skończonym teście przechowalniczym pAnV w przypadku olejów fortyfikowanych była wyższa niż dla oleju wyjściowego.

Zsyntetyzowane estry kwasów fenolowych i alkoholu oktylowego w tym po raz pierwszy otrzymany OSA są amfifilowymi antyoksydantami charakteryzującymi się właściwościami przeciwdrobnoustrojowym oraz pozytywnym wpływem na ogólną jakość oleju rzepakowego. Estry pochodnych kwasu hydroksycynamonowego i alkoholi alifatycznych znacznie podnoszą aktywność antyutleniającą i hamują powstawanie produktów utlenienia w oleju rzepakowym oraz jego mieszaninie z olejem lnianym podczas procesu przechowywania.

Debrechna Rab. y
22.04.2020

Summary of doctoral dissertation

Vegetable oils, including rapeseed oil, as a rich sources of polyunsaturated fatty acids easily oxidize causing deterioration of their physicochemical, nutritional and sensory properties and affect the human health. Natural antioxidants present in oils such as polyphenols and fat-soluble vitamins are not enough to effectively inhibit undesirable oxidation reactions. Additionally, high amounts of antioxidants are removed during the technological process. Therefore, the final product – refined oil should be supplemented with antioxidant compounds.

Phenolipids – octyl sinapate (OSA) synthesized for the first time, as well as octyl caffeate (OCA) and octyl ferulate (OFA) obtained with high efficiency according to the modified Fischer esterification are amphiphilic (easily soluble in oil) and have antioxidant and antimicrobial properties.

Antioxidant properties of the synthesized phenolipids were compared with antioxidants commonly used in the food industry. The octyl esters of hydroxycinnamic acids reduced the stable ABTS cation radicals and DPPH radicals, however antioxidant potential of the obtained esters was lower than antioxidant properties of their precursors – hydrophilic phenolic acids.

Moreover, the OSA synthesized for the first time and OCA revealed inhibitory effects on the growth of Gram-positive, Gram-negative bacteria and yeast, but both octyl esters did not demonstrate any anti-mould activity.

The supplementation of refined rapeseed oil with octyl esters significantly improved the antioxidant activity determined by the DPPH method (361 – 15191 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$) and the oxidative stability of oil analyzed by the Rancimat test (IP = 4.0 – 12.5 h) compared to the control oil without phenolipids (DPPH = 334 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ and IP = 3.9 h). Furthermore, an increase in the antioxidant activity and oxidative stability of oils spiked with increasing concentrations of phenolipids (0.005 to 0.9%) were observed.

On the other hand, the antioxidant activity of phenolipids increase with increasing degree of methoxylation of the aromatic ring. Chemical structure of phenolipids, mainly variation in number and arrangement of hydroxyl and methoxyl groups affect their antioxidant properties, therefore antioxidant activity of the synthesized esters decreased in following order: OCA > OSA > OFA.

In addition, antioxidant activity of rapeseed oil fortified with OSA obtained for the first time was reduced by about 20 – 40% during the accelerated storage period, while significantly higher decrease (55 – 70%) in antioxidant potential of the refined rapeseed oil without exogenous antioxidants took place under these conditions. Moreover, OSA strongly inhibited the generation of primary (approximately 7%) and secondary (approximately 34%) oxidation products during accelerated storage of rapeseed oil.

The antioxidant activity of rapeseed oil depends on the presence of synthetic antioxidants, their concentrations, type of packing and storage conditions.

The lowest decrease in antioxidant activity was observed for rapeseed oils without and with exogenous antioxidants stored in the complete absence of light (dark place and refrigerator), while oils exposed to direct UV light had the lowest antioxidant activity. Although, oil samples packaged in amber glass bottles preserved the antioxidant activity better than those packaged in transparent glass bottles.

The enrichment of rapeseed oil with 0.5% of OSA caused approximately 6- and 27-fold increase in its antioxidant activity, depending on the mechanism of the applied analytical methods and storage conditions. However, oils fortified with 0.02% of OSA had 1 and 4 times higher antioxidant activity in comparison with control oil sample.

Furthermore, changes in the antioxidant activity of rapeseed oils enriched with 0.02% of OCA, OFA and a well-known synthetic antioxidants: BHA and BHT were compared during accelerated storage. The antioxidant activity of analyzed oils decreased in following order:

RO + BHA > RO + OCA > RO + BHT > RO + OFA > RO. However, oil samples with OCA and BHA revealed similar antioxidant potential about 2 times higher than refined rapeseed oil without synthetic antioxidants (except values obtained by the FC assay). On the other hand, during accelerated storage the amount of hydroperoxides in oils with antioxidants decreased by approximately 40 – 60% compared with the control oil (except oil with OFA). On contrary, the supplementation of rapeseed oil with synthetic antioxidants did not inhibit the formation of secondary oxidation products during accelerated storage; therefore the pAnV results for fortified oils were higher than pAnV for the refined oil without antioxidants.

The OSA synthesized for the first time as well as other octyl esters of phenolic acids are amphiphilic antioxidants with antimicrobial activity, therefore their addition positively affects the quality of rapeseed oil.

Esters of hydroxycinnamic acids and aliphatic alcohols significantly increase the antioxidant activity and inhibit the generation of oxidation products in rapeseed oil and rapeseed-linseed oil mixture during storage.

Dobrodine R. et al.
22.04.2020