

Teresa Jaśkiewicz, Agnieszka Sagan

Akademia Rolnicza w Lublinie, Katedra Biologicznych Podstaw Technologii Żywności i Pasz

Wpływ czasu przechowywania oraz dodatku przeciwutleniacza na stabilność frakcji lipidowej materiałów lniankowych

The effect of storage and antioxidant agent on the stability of lipid fraction in false flax materials

Słowa kluczowe: *Camelina sativa*, witamina E, stabilność

Key words: *Camelina sativa*, vitamin E, stability

Spośród nasion roślin oleistych lnianka (*Camelina sativa*) wyróżnia się wysoką zawartością frakcji lipidowej i witaminy E. Przeprowadzono sześciomiesięczne badania przechowalnicze rozdrobionych nasion, ekstrudatu oraz wytloku lniankowego z dodatkiem lub bez przeciwutleniacza oznaczając w nich stabilność najbardziej bioaktywnej formy witaminy E – α -tokoferolu metodą chromatografii cieczowej. Dodatkowo ekstrudat lnianki przechowywano przez 3 miesiące w warunkach magazynowych i modelowych z dodatkiem lub bez przeciwutleniacza. Do oceny stabilności frakcji lipidowej wykorzystano liczby kwasową i nadtlenkową oraz skład kwasów tłuszczowych. Zawartość α -tokoferolu w nasionach rozdrobionych wynosiła 1,74 mg/100 g, w wyniku tłoczenia ubytek wyniósł 36%. Ekstruzja spowodowała około 20% stratę α -tokoferolu w stosunku do zawartości wyjściowej. Najwyższą retencję stwierdzono w wytloku – wyniosła ona po zakończeniu testu w materiale bez przeciwutleniacza 54%, a z przeciwutleniaczem 61%. W przypadku nasion i ekstrudatu dodatek przeciwutleniacza zapewnił retencję na zbliżonym poziomie około 50%, bez przeciwutleniacza wyniosła ona odpowiednio 41 i 47%. Trzymiesięczne przechowywanie oraz proces ekstruzji nie miały istotnego wpływu na skład kwasów tłuszczowych nasion lnianki. Dodatek przeciw-

Among oil plant seeds, false flax (*Camelina sativa*) can be distinguished due to its high content of vitamin E. Its antioxidant properties can result in vitamin losses during storage. A 6-month storage study of ground seeds, extrudate and false-flax oil cake, with or without the addition of antioxidant, was carried out to determine the stability of the most bio-active form of vitamin E, α -tocopherol, using the method of liquid chromatography. Moreover, false-flax extrudate was stored for 3 months in both store-room and model conditions, with or without the addition of antioxidant. The stability of the material was estimated by means of acid value and peroxide number, as well as the composition of fatty acids was assessed. Content of α -tocopherol in ground seeds was 1.74 mg/100 g, pressing the oil caused decrease by 36%. Extrusion led to a ca. 20% loss in α -tocopherol in comparison to initial value. The highest retention was observed in the oil cake – after the test completion its value amounted to 54% in the material with no antioxidant, and to 61% in the material containing antioxidant. In seeds and extrudate, the addition of antioxidant ensured retention at a similar level of ca. 50%; with no antioxidant agent the values were 41% and 47%, respectively. Neither 3-month storage nor extrusion had any significant effect on the

utleniacza miał stabilizujący wpływ na procesy utleniania frakcji lipidowej ekstrudatu. Nie stwierdzono wpływu warunków przechowywania na procesy hydrolytyczne.

composition of fatty acids in false-flax seeds. The antioxidant agent had a stabilising effect on the oxidation processes in the lipid fraction of the extrudate. No effect of conditions on hydrolytic processes was observed.

Wstęp

Spośród nasion roślin oleistych lnianka (*Camelina sativa*) wyróżnia się wysoką zawartością witaminy E. Według badań Budina i in. (1995) zawartość wszystkich form witaminy E w nasionach lnianki wynosi 17,40 mg/100 g nasion (w tym najbardziej bioaktywnej formy, tj. α -tokoferolu 1,75 mg/100 g). Dla porównania ww. autorzy podają, że w innych nasionach oleistych witaminy E jest około 10 mg/100 g (10,99 mg/100 g w soi i 9,27 mg/100 g w rzepaku). Stosunkowo wysoka w nasionach *Camelina sativa* jest również zawartość kwasu linolenowego — około 30% sumy kwasów tłuszczowych (FA). Wobec wysokiego udziału wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) między innymi antyoksydacyjne właściwości witaminy E mogą powodować jej straty w czasie przechowywania.

Zastosowanie lnianki jako materiału paszowego pociąga za sobą konieczność obróbki technologicznej, co może mieć wpływ na stabilność frakcji lipidowej (Sagan 2002).

Celem badań było określenie wpływu obróbki i dodatku przeciwutleniacza na jakość frakcji lipidowej nasion lnianki w czasie przechowywania.

Materiały i metody

Do badań wykorzystano nasiona lnianki odmiany Borowska z uprawy własnej, materiał siewny pochodził z kolekcji IHAR.

Nasiona poddano rozdrobnieniu (R), ekstruzji (E) i wytłoczeniu (W). Rozdrobnienie nasion wykonano na rozdrabniaczu walcowym o walcach gładkich, ekstruzję na ekstruderze dwuślimakowym typu 2S 9/5 w warunkach podanych przez Jaśkiewicz i in. (2001), tłoczenie (po podgrzaniu do temperatury 60–70°C) w olejarni gospodarskiej w Wąwolnicy wykorzystując ręczną prasę ślimakową. Wytłok rozdrobniono na uniwersalnym rozdrabniaczu bijakowym typ H111/2.

Zawartość podstawowych składników pokarmowych przedstawia tabela 1.

Próby uzyskanych materiałów lniankowych z dodatkiem lub bez przeciwutleniacza (P) przechowywano w torbach papierowych przez 6 miesięcy w warunkach magazynowych (temperatura 10–15°C, wilgotność 50–65%).

Tabela 1

Zawartość podstawowych składników pokarmowych w próbach nasion, ekstrudatu i wytłoku lnianki — *Nutrient content of seeds, extrudate and oil cake* [%]

| Rodzaj próby <i>Type of sample</i> | Sucha masa <i>Dry matter</i> | Białko ogólne <i>Crude protein</i> | Tłuszcz surowy <i>Crude fat</i> | Popiół surowy <i>Crude ash</i> |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Nasiona rozdrobnione <i>Ground seed</i> | 92,2 | 29,5 | 32,6 | 4,18 |
| Ekstrudat — <i>Extrudate</i> | 94,1 | 29,3 | 32,7 | 4,43 |
| Wytłok — <i>Oil cake</i> | 91,5 | 36,4 | 15,2 | 5,16 |

Zastosowano ciekły, handlowy preparat przeciwutleniający Barox o zawartości substancji aktywnych w preparacie: BHT — 20%, Ethoxyquin — 10% i BHA — 2%. Do 1 kg materiałów dodawano 100 mg preparatu przeciwutleniającego. W celu uzyskania równomiernego rozprowadzenia preparatu sporządzono przedmieszki (odważka i około 10 g prób), które następnie wymieszano z resztą prób.

W odstępach miesięcznych oznaczano zawartość α - tokoferolu metodą wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej. Po hydrolizie alkalicznej przeprowadzano ekstrakcję heksanem. Zawartość α - tokoferolu w ekstrakcie heksanowym oznaczano na chromatografii cieczowej z detektorem UV VIS LCD 2563 przy długości fali 289 nm, z wykorzystaniem kolumny (dł. 15 mm, śr. wew. 3,3 mm) z wypełnieniem Separon TM SGX o wielkości ziarna 5 μ m. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina heksanu z izopropanolem w stosunku 92:2. Oznaczenia wykonano w 4 powtórzeniach, wartości średnie porównano testem t-Studenta.

Dodatkowo próby ekstrudatu lnianki z dodatkiem lub bez przeciwutleniacza (w stężeniu jw.) przechowywano w torbach papierowych przez 3 miesiące w warunkach magazynowych (M jw.) i modelowych (C — cieplarka 25°C, wilgotność 55%).

Do oceny stabilności materiału wykorzystano comiesięczne oznaczenia liczby kwasowej (LK) wg PN-88/C-04288/06 i nadtlenkowej (LN) wg Wheeler'a (Naumann i Bessler 1976). W zastosowanej metodzie oznaczania liczby nadtlenkowej ekstrakcją lipidów wykonuje się „na zimno”, aby zapobiec zmianom wartości tego wskaźnika w trakcie analizy.

Skład kwasów tłuszczowych (FA) oznaczono na początku i na końcu testu metodą chromatografii gazowej. Frakcję lipidową ekstrahowano przy zastosowaniu eteru etylowego w aparacie Soxhleta. Uzyskany ekstrakt po odparowaniu rozpuszczalnika na rotawaporze zmydlano metanolem z roztworem NaOH. Następnie sole kwasów tłuszczowych estryfikowano bezwodnym metanolem przy wykorzystaniu BF₃ jako katalizatora (Matyka 1976). Uzyskane estry metylowe kwasów tłuszczowych analizowano na chromatografii gazowej z detektorem FID, z wykorzystaniem kolumny pakowanej (dł. 2,5 m, śr. wew. 4 mm, wypełnienie Gaz-Chrom, uziarnienie 80/100 mesh).

Wyniki badań

Początkowa zawartość α -tokoferolu w poszczególnych próbach była zróżnicowana. W nasionach rozdrobnionych wyniosła 1,74 mg/100 g, w ekstrudacie była o około 20% niższa, a w wytloku o około 36% niższa (tab. 2). Zawartość oznaczona w pozyskanym oleju wyniosła 5,04 mg/100 g. W próbach bez przeciwutleniacza stosunkowo duży spadek nastąpił po pierwszym miesiącu przechowywania (próby R i E — 25%, próba W — 13%). Średnie miesięczne straty wyniosły w nasionach rozdrobnionych 9,8%, w ekstrudacie 8,8%, a w wytloku 7,7%. W konsekwencji, po 6-miesięcznym przechowywaniu retencja α -tokoferolu była najwyższa w wytloku — 54%, najniższa w nasionach rozdrobnionych — 41%, a w ekstrudacie wyniosła 47%.

Tabela 2

Wpływ preparatu przeciwutleniającego na zmiany zawartości α -tokoferolu podczas przechowywania (mg/100 g) — *Influence of antioxidant on changes in α -tocopherol content during storage (mg per 100 g)*

| Rodzaj próby <i>Type of sample</i> | | Czas przechowywania (miesiące) — <i>Storage time (month)</i> | | | | | | |
|--|----|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Nasiona rozdrobnione <i>Ground seed</i> | M | 1,74 | 1,31 b | 1,27 b | 1,15 b | 0,86 b | 0,82 b | 0,72 b |
| | SD | | 0,020 | 0,045 | 0,021 | 0,066 | 0,059 | 0,065 |
| Nasiona rozdrobnione z przeciwutleniaczem <i>Ground seed with antioxidant</i> | M | 0,050 | 1,52 a | 1,51 a | 1,41 a | 1,08 a | 1,00 a | 0,89 a |
| | SD | | 0,025 | 0,060 | 0,105 | 0,075 | 0,060 | 0,065 |
| Ekstrudat — <i>Extrudate</i> | M | 1,39 | 1,05 b | 1,00 b | 0,98 b | 0,76 b | 0,67 b | 0,65 a |
| | SD | | 0,006 | 0,045 | 0,070 | 0,050 | 0,055 | 0,050 |
| Ekstrudat z przeciwutleniaczem <i>Extrudate with antioxidant</i> | M | 0,090 | 1,39 a | 1,27 a | 1,20 a | 1,00 a | 0,83 a | 0,70 a |
| | SD | | 0,025 | 0,060 | 0,055 | 0,075 | 0,050 | 0,065 |
| Wytłok — <i>Oil cake</i> | M | 1,11 | 0,97 b | 0,92 b | 0,71 b | 0,67 b | 0,62 a | 0,60 a |
| | SD | | 0,044 | 0,042 | 0,049 | 0,045 | 0,065 | 0,066 |
| Wytłok z przeciwutleniaczem <i>Oil cake with antioxidant</i> | M | 0,080 | 1,11 a | 1,11 a | 0,96 a | 0,92 a | 0,71 a | 0,68 a |
| | SD | | 0,071 | 0,080 | 0,056 | 0,065 | 0,056 | 0,055 |

a, b — różnice istotne w obrębie jednego rodzaju materiału przy $p \leq 0,05$
significant differences among one type of material

Dodanie preparatu antyoksydacyjnego miało korzystny wpływ na retencję α -tokoferolu (tab. 2). W stabilizowanej próbce ekstrudatu (EP) istotny spadek aktywności wystąpił w 3 miesiącu, a w próbce wyloku (WP) w 4 miesiącu przechowy-

wania. Średnie miesięczne straty w próbie WP wyniosły 6,5%, a retencja końcowa wyniosła 61%. W próbach RP oraz EP średnie miesięczne straty okazały się zbliżone (odpowiednio 8,2 i 8,3%), zaś retencja po półrocznym przechowywaniu wyniosła odpowiednio 51 oraz 50%.

3-miesięczne przechowywanie prób ekstrudatu wpłynęło na jakość frakcji lipidowej (tab. 3). Liczba kwasowa w próbach bez preparatu przeciwutleniającego wzrosła z początkowej wartości 10,67 o 52 i 53% odpowiednio w próbach EC i EM. W próbach z dodatkiem preparatu przeciwutleniającego wzrost ten był niższy o około 2–3%. Warunki przechowywania wpłynęły na tempo tych przemian. W próbach przechowywanych w warunkach magazynowych można zaobserwować stopniowy wzrost LK, zaś w próbach przechowywanych w cieplarni LK wzrosła głównie w pierwszym miesiącu przechowywania.

Tabela 3
Zmiany liczby kwasowej i nadtlenkowej frakcji lipidowej ekstrudatu Inianki w czasie 3-miesięcznego przechowywania — *Changes of acid and peroxide values of lipid fraction of extruded false flax*

| Rodzaj próby Type of sample | Liczba kwasowa, mg KOH/g <i>Acid value, mg KOH per g</i> | | | | Liczba nadtlenkowa, milimol O ₂ /kg <i>Peroxide value, mmol O₂ per kg</i> | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|-------|--|------|------|------|
| | czas przechowywania (miesiące) <i>storage time (month)</i> | | | | czas przechowywania (miesiące) <i>storage time (month)</i> | | | |
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| EM | 10,67 | 11,61 | 12,96 | 16,32 | 0,39 | 0,39 | 0,59 | 0,97 |
| EMP | | 10,27 | 12,24 | 15,78 | | 0,39 | 0,49 | 0,81 |
| EC | | 14,45 | 15,93 | 16,21 | | 0,42 | 0,60 | 0,86 |
| ECP | | 15,31 | 15,27 | 15,88 | | 0,42 | 0,63 | 0,73 |

EM ekstrudat przechowywany w warunkach magazynowych
extrudate stored in storehouse condition

EMP ekstrudat przechowywany w warunkach magazynowych z przeciwutleniaczem
extrudate stored in storehouse condition with antioxidant

EC ekstrudat przechowywany w cieplarni — *extrudate stored in model condition*

ECP ekstrudat przechowywany w cieplarni z przeciwutleniaczem
extrudate stored in model condition with antioxidant

Liczba nadtlenkowa w próbach bez przeciwutleniacza przechowywanych w warunkach magazynowych wzrosła z wartości początkowej 0,39 ponad 2-krotnie (EM × 2,5, EC × 2,2). W przypadku prób stabilizowanych różnica ta była nieco mniejsza (EMP × 2,1 i ECP × 1,9). Również tempo przemian oksydacyjnych było związane z warunkami przechowywania. W warunkach magazynowych wzrost nadtlenków odnotowano w drugim miesiącu przechowywania, a w warunkach modelowych już w pierwszym miesiącu.

Udział kwasów tłuszczowych w sumie kwasów tłuszczowych prób ekstrudatu po 3 miesiącach przechowywania okazał się zbliżony do udziału początkowego. Różnice pomiędzy udziałem mono- i polienowych kwasów tłuszczowych mieszczą się w granicach błędów metody.

Tabela 4

Skład kwasów tłuszczowych frakcji lipidowej ekstrudatu Inianki siewnej (% FA)
Composition of fatty acids in lipid fraction of extrudate of false flax

| FA | Udział początkowy — <i>Initial</i> | Udział po 3 miesiącach — <i>After 3 month</i> |
|------|------------------------------------|---|
| SFA | 12,30 | 12,26 |
| UFA | 87,70 | 87,74 |
| MUFA | 33,06 | 33,69 |
| PUFA | 54,64 | 54,05 |

Dyskusja

Straty α -tokoferolu powstałe w efekcie oddziaływania wysokiej temperatury, ciśnienia i wilgotności w procesie ekstruzji okazały się zbliżone do stwierdzonych pod wpływem podobnych warunków przetwarzania w paszach (Coelho 1996). Zmniejszenie zawartości badanej witaminy w wycioku wynikało z wytłoczenia jej wraz z olejem.

Wyniki badań przechowalniczych wskazują, że na ubytki α -tokoferolu miał następczy wpływ sposób pozyskania poszczególnych materiałów, wrażliwość na czynniki środowiskowe oraz dodatek antyoksydanta. Obróbka technologiczna powoduje niszczenie struktur tkankowych (rozdrabnianie) i komórkowych nasion (ekstruzja i tłoczenie), może także aktywować natywne enzymy katalizujące przemiany lipidów, w tym procesy utleniania. W trakcie tłoczenia i ekstruzji dodatkowym czynnikiem oddziałującym na badane materiały była temperatura dezaktywująca enzymy (Peisker 1992). Opisane zależności uzasadniają niską retencję α -tokoferolu w nasionach rozdrobnionych (41% po teście), bowiem zaistniałe warunki prooksydacyjne powodowały ubytek witaminy. Podobnie jak w próbie nasion rozdrobnionych stosunkowo duże straty natywnej witaminy E w pierwszym okresie przechowywania rozdrobnionego ziarna kukurydzy odnotowali Yung i in. (1975).

W przypadku ekstrudatu wydaje się, że dodatkowym czynnikiem powodującym straty badanej witaminy (53%) było zwiększenie ekspozycji składników nasion na warunki otoczenia.

Wpływ dodatku preparatu przeciwutleniającego na ograniczenie strat α -tokoferolu okazał się najskuteczniejszy w pierwszych 3 miesiącach przechowywania prób wycioku i ekstrudatu. Retencja witaminy po pierwszym miesiącu przechowy-

wania w stabilizowanej próbie nasion rozdrobnionych (87%) okazała się podobna do stwierdzonej po 3 miesiącach przechowywania stabilizowanych prób wycłoku i ekstrudatu (w obu przypadkach 86%).

Uzyskane wyniki wskazują, że w celu ograniczenia strat α -tokoferolu rozdrabnianie nasion lnianki winno być prowadzone bezpośrednio przed jej wykorzystaniem. Natomiast wycłok i ekstrudat mogą być przechowywane z dodatkiem przeciwutleniacza do 3 miesięcy. Wyniki oznaczania LK i LN wskazują, że frakcja lipidowa ekstrudatu spełniała wymogi BN-89/8186-01 tyczącej jakości tłuszczów paszowych.

Wnioski

1. Retencja α -tokoferolu w wycłoku lniankowym, ekstrudacie i rozdrobnionych nasionach wyniosła po zakończeniu testu przechowalniczego w materiale bez przeciwutleniacza odpowiednio: 54, 41 i 47%, zaś z przeciwutleniaczem: 61, 50 i 50%.
2. 3-miesięczne przechowywanie ekstrudatu nie spowodowało istotnych zmian w składzie kwasów tłuszczowych.

Conclusions

1. After the storage test, retention of α -tocopherol in false flax oil cake, extrudate and ground seeds was: 54, 41 and 47%, respectively, in material without antioxidant and 61, 50 and 50% in material with antioxidant.
2. 3-month storage of extrudate had no significant effect on the composition of fatty acid.

Literatura

- BN-89/8186-01 Tłuszcze zwierzęce topione techniczne i paszowe.
- Budin J.T., Breene W.M., Putnam D.H. 1995. Some compositional properties of camelina (*Camelina sativa* L. Crantz) seed and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 72: 309-315.
- Coelho M. 1996. Stability of vitamins affected by feed processing. Feedstuffs, July 29: 9-14.
- Jaśkiewicz T., Matyka S., Mościcki L. 2001. Przydatność ekstrudatu nasion lnianki (*Camelina sativa*) w żywieniu kurcząt brojlerów. Inżynieria Rolnicza, 10: 163-169.
- Matyka S. 1976. Rutynowa metoda oznaczania składu i zawartości kwasów tłuszczowych w mieszan-kach i komponentach paszowych. Biul. Inf. Przem. Pasz., 15: 38-46.

- Naumann C., Bessler R. 1976. Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. Band. III Verlag. J. Neumann – Neudamm. Berlin, Basel, Vienn.
- Peisker M. 1992. Physical and chemical changes during expansion. Feed Int., February 1992.
- Sagan A. 2002. Wpływ obróbki barotermicznej na stabilność witamin lipofilnych w mieszankach paszowych w czasie przechowywania. Rozprawa doktorska, AR Lublin.
- Yung L.G., L A., Pos J., Forshaw R.P., Edmeades D. 1975. Vitamin E stability in corn and mixed feed. J. Anim. Sci., 40, 3: 495-499.