

EWA OSTROWSKA-LIGĘZA, MAGDALENA WIRKOWSKA,  
BOLESŁAW KOWALSKI

## TERMOKINETYCZNA ANALIZA TŁUSZCZU Z KUKURYDZY Z WYKORZYSTANIEM RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ

### Streszczenie

DSC, czyli różnicowa kalorymetria skaningowa jest jedną z metod termooanalitycznych, pozwalającą na oznaczenie parametrów utleniania bez udziału środków chemicznych. Celem pracy było określenie parametrów termokinetycznych tłuszczu wyekstrahowanego z ziaren kukurydzy, a także zbadanie stabilności oksydacyjnej z wykorzystaniem testu różnicowej kalorymetrii skaningowej. Badania przeprowadzono, wykorzystując dynamiczną opcję pracy aparatu, stosując następujące szybkości ogrzewania próbek: 4 K/min, 5 K/min, 7,5 K/min, 10 K/min, 12,5 K/min, 15 K/min. Wartości energii aktywacji i współczynnika przedpotęgowego  $Z$  wyznaczono, wykorzystując metodę Ozawy-Flynn-Walla.

Tłuszcz kukurydziany charakteryzuje się wysoką stabilnością oksydacyjną i wysokimi wartościami temperatur rozpoczęcia procesu utleniania. Wartość energii aktywacji temperatury maksymalnej jest niższa niż temperatury onset. Podobną prawidłowość zaobserwowano w przypadku wartości współczynnika przedpotęgowego  $Z$ .

**Słowa kluczowe:** DSC, energia aktywacji, kukurydza, stabilność oksydacyjna

### Wprowadzenie

Bardzo ważnym wskaźnikiem jakościowym olejów i tłuszczów jadalnych jest stabilność oksydacyjna. Często jest to czynnik determinujący przydatność produktów do celów spożywczych, które zawierają także małe ilości tłuszczu. Wyróżnik ten stał się w ostatnich latach szczególnie istotny ze względu na udokumentowanie przez licznych naukowców wpływu tworzących się rodników w powstawanie groźnych chorób nowotworowych i miażdżycowych. Liczba metod oznaczania stabilności olejów jadalnych, ich odporności na utlenianie stale rośnie i ulega nowym modyfikacjom [4].

---

*Dr inż. E. Ostrowska-Ligęza, mgr inż. M. Wirkowska, prof. dr hab. B. Kowalski, Katedra Chemii, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

Typowym przykładem procesu oznaczania czasu indukcji jest proces utleniania w fazie skondensowanego materiału [21]. Stabilność oksydacyjna jest to czas pomiędzy osiągnięciem przez próbkę temperatury pomiaru a gwałtownym wzrostem produkcji nadtlenków. Stabilność oksydacyjną wyraża się w godzinach [1, 22]. Jednakże w praktyce rzadko występują warunki izotermiczne, a większość materiałów jest wrażliwa na podwyższoną temperaturę [21].

DSC, czyli różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry), jest jedną z metod termoanalitycznych, pozwalającą na oznaczenie parametrów utleniania bez udziału środków chemicznych. Polega ona na rejestracji efektów cieplnych zachodzących w badanej próbce, w porównaniu z próbką wzorcową znajdującą się w tych samych warunkach (w tej samej temperaturze) co próbka badana. Mogą być stosowane dwa rozwiązania metodyczne: badania izotermiczne i politermiczne. W badaniach izotermicznych próbka utrzymywana jest w stałej temperaturze – zwykle z zakresu od 100 do 150 °C (283,15 do 423,15 K). Rejestrowany jest przepływ ciepła od/do próbki w funkcji czasu. Parametrami charakteryzującymi są początek utleniania lub maksimum piku egzotermu utleniania. W badaniach politermicznych, umieszczoną w kalorymetrze DSC, próbkę otoczoną przez powietrze lub tlen ogrzewa się w liniowo zaprogramowany sposób wzrostu temperatury. Parametrami charakteryzującymi jest przepływ ciepła w funkcji temperatury lub maksymalnej szybkości wydzielania ciepła utleniania. Efekty cieplne są wyznaczane względem próbki wzorcowej, w której w danym zakresie temperatur nie zaszły żadne przemiany termiczne. Często jako próbkę wzorcową stosuje się puste naczynko aluminiowe identyczne z naczynkiem, w którym umieszcza się próbkę. Ciągły zapis ciepła przepływającego od lub do próbki w danym zakresie temperatur pozwala wykreślić linię zmian termicznych zachodzących w próbce [8, 12, 24].

Giuffrida i wsp. badali różne oleje roślinne (słonecznikowy, słonecznikowy wzbogacony, palmowy uwodorniony, nienasycone kwasy tłuszczowe) wykorzystując DSC i ESR (elektronowa, spinowa spektroskopia rezonansowa). Oznaczyli oni stabilność oksydacyjną poszczególnych tłuszczów z dodatkami antyutleniaczy. Termogramy DSC były wyznaczane dwoma metodami: dynamiczną (szybkość ogrzewania 2 i 5 K/min i izotermiczną w zakresach temperatur od 120 do 160 °C (393,15 do 433,15 K). Obydwie techniki DSC i ESR są metodami równorzędnymi w oznaczaniu stabilności oksydacyjnej tłuszczów [5].

Thurgood i wsp. [23] badali mieszaniny oleju sojowego i odwodnionego tłuszczu mlecznego, wykorzystując DSC. Posługiwali się metodą dynamiczną, badając odpowiednie mieszaniny przy różnych szybkościach ogrzewania 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 i 12,5 K/min. Stosując metodę Ozawa–Flynn–Wall określili energię aktywacji, współczynnik przedpotęgowy i stałą szybkości reakcji dla poszczególnych mieszanin.

Celem pracy było określenie parametrów termokinetycznych tłuszczu wyekstrahowanego z ziaren kukurydzy, a także zbadanie stabilności oksydatywnej z wykorzystaniem testu różnicowej kalorymetrii skaningowej.

### Material i metody badań

Przedmiotem badań był tłuszcz wyekstrahowany ze świeżych, całych ziaren kukurydzy, które pochodziły z Centrali Nasiennej w Warszawie. Na podstawie danych literaturowych [6, 8] ustalono warunki wykonywania doświadczenia. W tłuszczu wyekstrahowanym heksanem na zimno oznaczano: liczbę kwasową metodą miareczkową [20], liczbę nadtlenkową metodą miareczkową [18], zawartość frakcji polarnej metodą chromatografii kolumnowej (długość kolumny 45 cm, średnica wewnętrzna 2 cm, faza stała Silica gel 60 firmy Merck – wielkość ziaren 0,063 - 0,200 mm tj. 70 - 230 mesh ASTM) [19]. Każde oznaczenie wykonywano w dwóch równoległych powtórzeniach. W przeprowadzonych badaniach utleniano tłuszcz tlenem (przepływ tlenu nad próbką wynosił około 6 dm<sup>3</sup>/min). Stosowano aparat firmy Mettler Toledo DSC 1/700/113. Aparat został skalibrowany przy użyciu czystego indu. Badania przeprowadzano, wykorzystując dynamiczną opcję pracy aparatu, stosując następujące szybkości ogrzewania próbek: 4 K/min, 5 K/min, 7,5 K/min, 10 K/min, 12,5 K/min, 15 K/min. Masa próbek użytych do badania wynosiła około 3 - 4 mg. Właściwe pomiary kalorymetryczne obejmowały umieszczenie aluminiowego naczynka z próbką badanego tłuszczu oraz pustego naczynka wzorcowego na odpowiednich stanowiskach platformy grzewczej w komorze kalorymetru. Rejestrowano powtarzalne parametry: temperaturę ekstrapolowanego początku utleniania – temperatura onset ( $T_{on}$ ) oraz maksymalną temperaturę utleniania, odpowiadającą wartości maksimum piku ( $T_{max}$ ). Na podstawie tych wartości oraz wartości  $\beta$  i  $1/T_{max}$  lub  $1/T_{on}$  uzyskano liniową korelację. Jeżeli szybkość ogrzewania  $\beta$  wzrasta w sposób liniowy tzn.  $\beta = dT/dt = \text{constans}$ , wtedy do wyznaczenia energii aktywacji  $E_a$  wykorzystuje się charakterystyczne wartości temperatury przemiany ( $T_{on}$  – onset,  $T_{max}$  – maksimum), wyznaczonych przy użyciu metody DSC i skorelowanych liniowo dla serii pomiarów przeprowadzonych w kilku szybkościach ogrzewania  $\beta$  z zakresu 4 - 20 K/min. Szczegóły postępowania publikowane są także w innych pracach [6, 10]. Wartości energii aktywacji i współczynnika przedpotęgowego  $Z$  wyznaczano wykorzystując metodę Ozawy-Flynn-Walla [3, 16]. W metodzie tej wyznaczana jest temperatura  $T_{on}$ , w której układ osiąga stały stopień przereagowania (jest to temperatura ekstrapolowanego początku utleniania) bądź  $T_{max}$  (temperatura maksimum wydzielania ciepła). Z szeregu eksperymentów, stosując różne szybkości ogrzewania, otrzymuje się serię wartości  $T_{on}$  i  $T_{max}$ .

W wyizolowanym tłuszczu określano również skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej [17], stosując aparat firmy Shimadzu GC 17A, wyposażony

w kolumnę kapilarną wypełnioną fazą stacjonarną BPX 70 o dł. 30 m,  $\varnothing$  wewnętrznej 0,22 mm i grubości filmu 0,25  $\mu\text{m}$ , jako gaz nośny stosowano azot. Warunki rozdziału estrów metylowych kwasów tłuszczowych: temp. początkowa 60 °C przez 1 min; przyrost temp. od 60 do 170 °C w tempie 10 °C/min; przyrost temp. od 170 do 230 °C w tempie 3 °C/min; temp. końcowa 230 °C przez 15 min; temp. injektora 225 °C, temp. detektora 250 °C, całkowity czas analizy 47 min. Na podstawie oznaczeń liczby kwasowej, zawartości frakcji polarnej i składu kwasów tłuszczowych obliczano zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA).

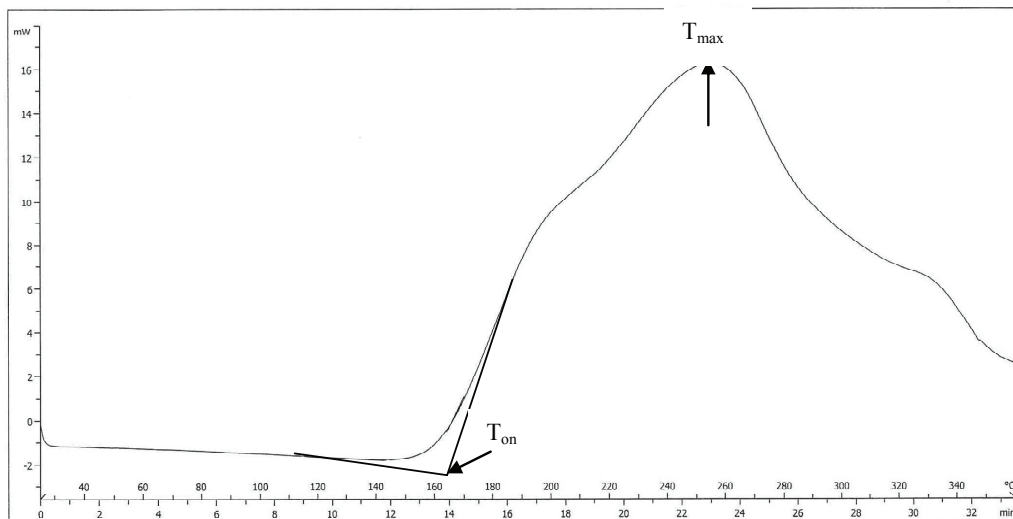
### Wyniki i dyskusja

Tłuszcze są wieloskładnikową mieszaniną różnych lipidów, wśród których największy udział stanowią triacyloglicerole (ponad 90 %). Poza triacyloglicerolami w tłuszczach występują również mono- i diacyloglicerole oraz wolne kwasy tłuszczowe, a także inne związki o różnym charakterze chemicznym (między innymi: chlorofile, karotenoidy, aldehydy, ketony, węglowodory, woski, sterole, przeciwutleniacze, witaminy). Obecność wolnych kwasów tłuszczowych i niepełnych acylogliceroli jest najczęściej efektem lipolitycznego działania różnych enzymów [2].

Istnieje związek pomiędzy zawartością wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) i zawartością frakcji polarnej (FP). Związane jest to z obecnością wolnych kwasów tłuszczowych w składzie oznaczonych frakcji polarnych. W skład frakcji polarnej wchodzi bowiem mono- i diacyloglicerole, a także wolne kwasy tłuszczowe. Zawartość FFA w tłuszczu wyekstrahowanym ze świeżych ziaren kukurydzy wynosiła 5,99 %, natomiast frakcji polarnej 6,88 %. Oznaczono również liczbę nadtlenkową (LOO). Zawartość pierwotnych produktów utleniania kształtowała się na poziomie 3,96 mmol O<sub>2</sub>/kg.

Tłuszcz wyekstrahowany ze świeżych ziaren kukurydzy poddano ocenie stabilności oksydatywnej za pomocą testu różnicowej kalorymetrii skaningowej. Przykładowy termogram utleniania zamieszczono na rys. 1.

Rejestrowano powtarzalne parametry: temperaturę ekstrapolowanego początku utleniania ( $T_{\text{on}}$ ) oraz maksymalnej temperatury utleniania, odpowiadającej maksimum piku ( $T_{\text{max}}$ ). Uzyskane wartości zestawiono w tab. 1.



Rys. 1. Termogram DSC termoutleniającego rozkładu tłuszczu wyizolowanego z kukurydzy, szybkość ogrzewania 10 K/min.

Fig. 1. DSC Thermogram of thermal-oxidative decomposition of fat isolated from corn; heating rate: 10 K/min.

Tabela 1

Dane DSC  $T_{on}$  i  $T_{max}$  zmierzone przy sześciu szybkościach ogrzewania w procesach termoutleniania tłuszczów wyizolowanych z ziaren kukurydzy.

The parameters: DSC  $T_{on}$  and  $T_{max}$  as measured at six heating rates in the processes of thermo-oxidating fats isolated from corn grains.

Rodzaj tłuszczu Type of fat	Szybkość ogrzewania Heating rates [K/min]	$T_{on}$		$T_{max}$	
		[°C]	[K]	[°C]	[K]
Z ziaren kukurydzy From corn grains	4	149,36	422,51	216,93	490,08
	5	154,17	427,32	225,85	499,00
	7,5	158,01	431,16	239,70	512,85
	10	161,63	434,63	258,49	531,64
	12,5	164,05	437,20	268,66	541,81
	15	168,48	441,63	275,89	549,04

Jeżeli w ustalonych warunkach analizy szybkość ogrzewania układu była stała, to wymienione wartości temperatury były charakterystyczne dla danego układu doświadczalnego i mogły być w przypadku tłuszczów wykorzystane jako parametry różnicujące.

ce odporność tłuszczów na rozkład termoutleniający. Odporność ta, określana jako stabilność termoutleniająca, wzrastała ze wzrostem  $T_{on}$  i  $T_{max}$ . Szczególnie ważne są wartości  $T_{on}$ , których wyznaczenie może być przyspieszonym testem, zastępującym lub lepiej uzupełniającym oznaczenia normatywne (liczby: kwasowa, nadtlenkowa, anizydynowa) lub ich kombinacje, np. wartość Totox [8]. Zmieniając szybkość ogrzewania otrzymuje się inne wartości  $T_{on}$  i  $T_{max}$ .

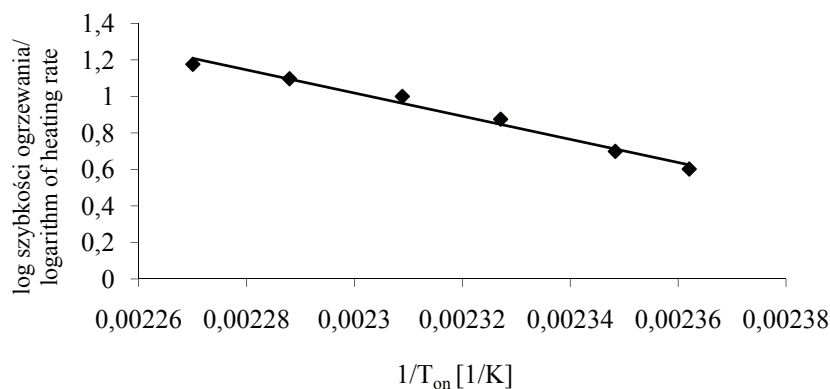
Wyniki uzyskane w teście DSC uwiaryściły wpływ szybkości ogrzewania próbek na wartości temperatury  $T_{on}$  i  $T_{max}$ . Wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania rosła wartość temperatury rozpoczęcia procesu utleniania oraz temperatury maksymalnej utleniania. W badaniach przeprowadzonych przez Litwinienkę [11] temperatura rozpoczęcia procesu utleniania oleju kukurydzianego zmierzona przy szybkości ogrzewania 10 K/min kształtowała się na poziomie 129,35 - 148,25 °C (402,50 - 421,4 K). Wartości temperatury określone w niniejszej pracy, przy szybkości ogrzewania 10 K/min, były znacznie wyższe. Pomimo, że lipidy kukurydzy zawierały w składzie więcej kwasów nienasyconych, bardziej podatnych na utlenianie (85,46 %) (tab. 2), to temperatura rozpoczęcia procesu i temperatura maksymalnego utleniania kształtowały się na stosunkowo wysokim poziomie. Nie tylko skład kwasów tłuszczowych decydował o odporności tłuszczu na utlenianie. Duże znaczenie miała jakość i ilość frakcji nietriacyloglicerolowej. Obecne w tej frakcji tokoferole i karoteny wykazywały działanie przeciwutleniające, natomiast wolne kwasy tłuszczowe i niepełne acyloglicerole mogły obniżyć stabilność oksydacyjną produktu [15, 25].

Tabela 2

Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu wyizolowanego z ziaren kukurydzy.  
Fatty acids composition in fat isolated from corn grains.

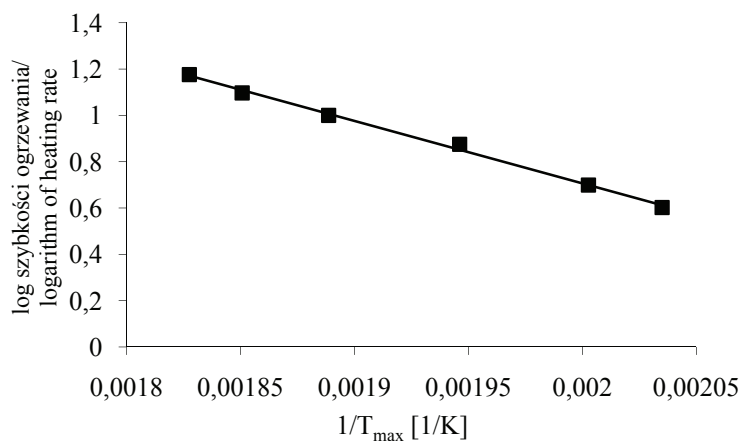
Kwas tłuszczowy Fatty acid	Procentowy udział poszczególnych kwasów ± odchylenie standardowe Per cent content of individual fatty acids ± standard deviation
14:0	<b>0,06 ± 0,01</b>
16:0	12,03 ± 0,03
16:1	0,14 ± 0,02
18:0	<b>2,38 ± 0,04</b>
18:1cis	<b>30,10 ± 0,05</b>
18:2cis	<b>53,56 ± 0,05</b>
18:3	1,17 ± 0,03
20:1	0,41 ± 0,02
22:1	0,11 ± 0,01
20:4	0,11 ± 0,01

Na podstawie uzyskanych wartości temperatury onset i maksimum tłuszczu wyekstrahowanego z ziaren kukurydzy, a także na podstawie szybkości ogrzewania sporządzono wykresy logarytmu szybkości ogrzewania od odwrotności uzyskanych temperatur absolutnych  $T_{on}$  oraz  $T_{max}$ . Zależności te przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Temperaturowe przesunięcie onset (początku procesu utleniania) DSC w zależności od logarytmu szybkości ogrzewania termoutleniającego rozkładu tłuszczu z kukurydzy.

Fig. 2. Temperature shift at the onset (of the oxidation process) of DSC curves depending on the logarithm of heating rate of the thermo-oxidative decomposition of corn fat.



Rys. 3. Temperaturowe przesunięcie maximum piku DSC w zależności od logarytmu szybkości ogrzewania termoutleniającego rozkładu tłuszczu z kukurydzy.

Fig. 3. Temperature shift of peak maximum of DSC curves depending on the logarithm of heating rate of the thermo-oxidative decomposition of corn fat.

Zależności, które przedstawiono na rys. 2. i 3. można opisać równaniem regresji typu:

$$\log \beta = a(1/T_{\text{on}} \text{ lub } 1/T_{\text{max}}) + b \quad (1)$$

gdzie:  $\beta$  – szybkość ogrzewania,  $a$  – współczynnik kierunkowy prostej,  $b$  – współczynnik przesunięcia prostej.

Badanie termostabilności i termoutleniania tłuszczów jest ważnym problemem o znaczeniu teoretycznym i praktycznym. Parametry kinetyczne procesu rozkładu termoutleniającego obliczono, uwzględniając założenie, że ilość wydzielanej energii w danym czasie jest proporcjonalna do ilości zużytych reagentów. W ustalonych warunkach inicjacji reakcje utleniania tłuszczów, zachodzące w nadmiarze tlenu, były reakcjami pierwszego rzędu [7, 8]. Kinetyczne parametry procesu termoutleniania można opisać równaniem Arrheniusa:

$$k = Z \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

gdzie:  $Z$  – współczynnik przedpotęgowy,  $E_a$  – energia aktywacji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura absolutna.

Jeżeli temperatura maksymalna wzrasta w sposób liniowy, tak jak współczynnik ciepła, wtedy do wyznaczenia energii aktywacji  $E_a$  i współczynnika przedpotęgowego  $Z$  można użyć metody OFW (Ozawa–Flynn–Wall) [3, 12, 16]. Przez wykorzystanie temperatur stałych przemiany ( $T_{\text{max}}$  maksimum,  $T_{\text{on}}$  onset), wyznaczonych przy użyciu metody DSC, oblicza się przybliżoną wartość energii aktywacji:

$$E_a = -2,19 R \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \quad (3)$$

Wartość współczynnika przedpotęgowego  $Z$  z równania Arrheniusa obliczono z zależności:

$$Z = \frac{\beta E e^{\frac{E}{RT}}}{RT^2} \quad (4)$$

Rejestracja wydzielonego ciepła pozwalała na śledzenie postępu reakcji, a uzyskiwane dane energetyczne mogły być wykorzystane do wyznaczenia kinetyki procesu [7, 24].

Wartości  $a$  i  $b$  wyznaczono metodą regresji liniowej, natomiast wartości energii aktywacji i współczynnika przedpotęgowego obliczono wykorzystując równania (3) i (4). Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 3. Wysokie współczynniki determinacji wykazują, że otrzymane linie trendu pokrywają się prawie w 100 % z punktami otrzymanymi podczas badań. Równie wysoki współczynnik determinacji uzyskali w badaniach Kowalski [8, 9], Litwinienko [11] oraz Kasprzycka-Guttman i wsp. [6].



Tabela 3

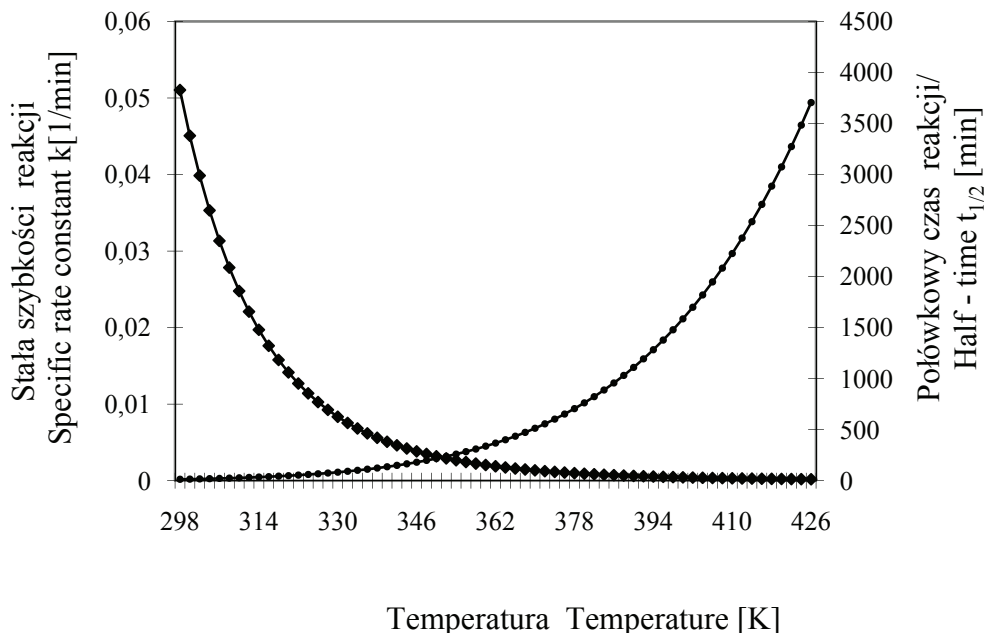
Statystyczne i kinetyczne parametry charakteryzujące termoutleniający rozkład tłuszczu z kukurydzy.  
Statistical and kinetic parameters characterizing the thermal-oxidative decomposition of corn fat.

Parametr Parameter	Wartość liczona z $T_{on}$ $T_{on}$ -based calculated value	Wartość liczona z $T_{max}$ $T_{max}$ -based calculated value
A	- 6341,0	- 2695,3
B	15,6	6,1
$R^2$	0,98	0,99
Energia aktywacji Activation energy $E_a$ [kJ/mol]	109,84	46,25
Współczynnik przedpotęgowy Z 'Z' - Pre-exponential factor	$1,14 \cdot 10^{13}$	$2,31 \cdot 10^4$

Energia aktywacji obliczona przy uzyskaniu temperatury onset miała dużo wyższą wartość niż przy uzyskaniu temperatury maksymalnej, podobną prawidłowość wykazywały też współczynniki przedpotęgowe. Kowalski [8], w badaniach oleju kukurydzianego przy użyciu metody PDSC (ciśnieniowa różnicowa kalorymetria skaninowa), podaje wartość energii aktywacji, przy uzyskaniu temperatury maksymalnej, 98,6 kJ/mol. W niniejszej pracy badano tłuszcz kukurydziany wyekstrahowany bezpośrednio z ziaren kukurydzy, stąd tak duża różnica w podanych wartościach. Litwinienko, Daniluk i Kasprzycka-Guttman [13, 14] badali nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe (np. laurynowy, palmitynowy, oleinowy, linolenowy) oraz ich estry. Energia aktywacji obliczona przy uzyskaniu temperatury onset miała wyższą wartość niż przy uzyskaniu temperatury maksymalnej. Na przykład energia aktywacji kwasu laurynowego wynosiła przy uzyskaniu  $T_{on}$  118,7 kJ/mol, natomiast przy uzyskaniu  $T_{max}$  80,2 kJ/mol; natomiast kwasu oleinowego odpowiednio 88,4 i 74,5 kJ/mol. Różnice pomiędzy wartościami energii aktywacji przy uzyskaniu temperatury rozpoczęcia procesu termoutleniania ( $T_{on}$ ) i temperatury maksymalnej ( $T_{max}$ ) mogły wynikać z mechanizmu reakcji autooksydacji. W procesach inicjacji i propagacji zaczynają tworzyć się pierwsze produkty autooksydacji i potrzebny jest duży wydatek energetyczny [13].

Po uzyskaniu wartości  $E_a$  i Z wyliczono stałe szybkości reakcji k, wykorzystując równanie (2) oraz połówkowe czasy reakcji  $t_{1/2}$  odnoszące się do danego zakresu temperatur. Wyniki przedstawiono na rys. 4. Połówkowy czas reakcji obliczono w przypadku każdego k z równania (5):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$



Rys. 4. Wykres zmian stałej szybkości reakcji ( $k$ ) i połówkowego czasu reakcji ( $t_{1/2}$ ) od temperatury termoutleniającego rozkładu tłuszczu z kukurydzy.

Fig. 4. Diagram of changes in ( $k$ ) specific rate constant and in ( $t_{1/2}$ ) half – time depending on the temperature of thermal-oxidative decomposition of corn fat.

Stała szybkości reakcji  $k$  przy uzyskaniu temperatury  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $373,15\text{ K}$ ) wynosi  $7,71 \cdot 10^{-3}\text{ 1/min}$ . Kowalski [6], badając olej kukurydziany otrzymał  $k$  na poziomie  $7,85 \cdot 10^{-3}\text{ 1/min}$ ,  $k$  oleju rzepakowego wyniosło  $1,04 \cdot 10^{-2}\text{ 1/min}$ , oleju słonecznikowego  $1,98 \cdot 10^{-2}\text{ 1/min}$ .

Wartości  $k$  świadczą o tym, że utlenianie tłuszczu wyekstrahowanego z kukurydzy jest reakcją pierwszego rzędu. Metoda DSC rejestruje wypadkowy efekt energetyczny, eksperymenty przeprowadzono celowo w wysokiej temperaturze.

### Wnioski

1. Tłuszcz otrzymany z kukurydzy charakteryzuje się bardzo wysokimi wartościami energii aktywacji i wysokimi wartościami współczynnika przedpotęgowego  $Z$  przy uzyskaniu temperatury onset, czyli temperatury początkowej procesu utleniania.
2. Wartość energii aktywacji przy uzyskaniu temperatury maksymalnej jest niższa niż przy uzyskaniu temperatury onset. Podobną prawidłowość zaobserwowano przy wartości współczynnika przedpotęgowego  $Z$ .

3. Pomimo, że tłuszcz kukurydziany charakteryzuje się wysoką zawartością kwasów nienasyconych, to temperatury początkowe procesu utleniania (onset) są stosunkowo wysokie i tłuszcz ten charakteryzuje się wysoką stabilnością oksydacyjną.
4. Metoda DSC pozwala na szybkie scharakteryzowanie stabilności oksydacyjnej badanego tłuszczu.

*Praca była prezentowana podczas I Sympozjum Żywności z okazji 30-lecia powołania specjalizacji Inżynieria Żywności na Wydziale Nauk o Żywności SGGW, Warszawa, 5 - 6 czerwca 2008 r.*

### Literatura

- [1] Coppin E. A., Pike O.A.: Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light – exposed soy – bean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **47**, 229-230.
- [2] Drozdowski B. *Lipidy*. W: *Chemia żywności – pod red. Z.E.Sikorskiego*. WNT, Warszawa 2007, 73-142.
- [3] Flynn J.H., Wall L.A.: A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, 1966, **4**, 323-328.
- [4] Frankel E.N.: In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in foods lipids. *T. Food Sci. Tech.*, 1993, **4**, 220-225.
- [5] Guiffrida F., Destailats F., Egart M., Hug B., Golay P.-A., Skibsted L., Dionisi F.: Activity and thermal stability of antioxidants by differential scanning calorimetry and electron spin resonance spectroscopy. *Food Chem.*, 2007, **101**, 1108-1114.
- [6] Kasprzycka-Guttman T., Jarosz-Jarszewska M., Litwinienko G.: Specific heats and kinetic parameters of thermo – oxidative decomposition of peanut oil. *Thermochim. Acta*, 1995, **250**, 197-205.
- [7] Kowalski B.: Thermoanalytical investigations of edible oils and fats. I. Kinetics of thermal – oxidative decomposition of rapeseed oil. *Acta Alimen. Pol.*, 1988, **XIV** (2), 195-206.
- [8] Kowalski B.: Termokinetyczna analiza utleniania olejów i tłuszczów jadalnych. Praca habilitacyjna, Wyd. SGGW, Warszawa 1994, ss. 24-59.
- [9] Kowalski B.: Oxidative stabilities of engine oil contaminated by vegetable oil. *Thermochim. Acta*, 1995, **250**, 55-63.
- [10] Kowalski B., Ratusz K., Kowalska D., Bekas W.: Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat methods. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2004, **106**, 165-169.
- [11] Litwinienko G.: Autoxidation of unsaturated fatty acids and their esters. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, **65**, 639-646.
- [12] Litwinienko G.: Analysis of lipid oxidation by differential scanning calorimetry. In: *Analysis of Lipid Oxidation*, AOCS Press, Champaign, IL, 2005, s. 152-193.
- [13] Litwinienko G., Daniluk A., Kasprzycka-Guttman T.: Study on autoxidation kinetics of fats by differential scanning calorimetry. 1. Saturated C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fatty acids and their esters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 7-12.
- [14] Litwinienko G., Kasprzycka-Guttman T.: Study on autoxidation kinetics of fat components by differential scanning calorimetry. 2. Unsaturated fatty acids and their esters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 13-17.

- [15] Małecka M.: Składniki frakcji nietriacyloglicerolowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30 (3)**, 123-130.
- [16] Ozawa T.: Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal.*, 1970, **2**, 301-324.
- [17] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [18] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [19] PN-EN ISO 8420:1999. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.
- [20] PN-ISO 660: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [21] Simon P., Kolman L.: DSC study of oxidation induction periods. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2001, **64**, 813-820.
- [22] Tan C.P., Che Man Y.B., Selamat J., Yusoff M.S.A.: Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.*, 2002, **76**, 385-389.
- [23] Thurgood J., Ward R., Martini S.: Oxidation kinetics of soybean oil/anhydrous milk fat blends: differential scanning calorimetry study. *Food Res. Intern.*, 2007, **40**, 1030-1037.
- [24] Ulkowski M., Musialik M., Litwinienko G.: Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 9073-9077.
- [25] Wirkowska M., Bryś J., Ratusz K., Kowalski B.: Stabilność przeciwutleniająca lipidów kukurydzy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47)**, 356-362.

#### THERMO-KINETIC ANALYSIS OF CORN GRAIN FAT USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

##### S u m m a r y

DSC (Differential Scanning Calorimetry) is one of the thermo-analytical methods, which allow to measure parameters of oxidation with no chemical substances used. The objective of this study was to measure thermo-kinetic parameters of fat extracted from corn grains, as well as to research into oxidative stability by a differential scanning calorimetry test. Whilst carrying out the research, a dynamic option of the apparatus was used, and the following rates of heating the samples were applied: 4 K/min, 5 K/min, 7,5 K/min, 10 K/min, 12,5 K/min, and 15 K/min. The values of activation energy and of pre-exponential factor were calculated by the Ozawa-Flynn-Wall method.

Fat from corn grains is characterized by a high oxidative stability and high starting (onset) temperatures of oxidation process. The value of activation energy at the maximum temperature is lower than at the onset temperature. The same regularity was found in the case of pre-exponential factor.

**Key words:** DSC, activation energy, corn, oxidative stability ☒