

Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej. Wydział Farmaceutyczny.
Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr farm. Henryk Nerlo

Henryk NERLO, Władysława Barbara SYKUT

**Wpływ niektórych przeciwutleniaczy na procesy oksydacyjne w oleju
sojowym**

**Влияние некоторых противooksислителей на окисляющие
процессы в соевом масле**

The Influence of some Antioxidants on the Oxidation in Soybean Oil

Proces autooksydacji tłuszczów i olejów jest zjawiskiem chemicznym, potęgowanym przez różne czynniki jak światło, ciepło, obecność śladów metali ciężkich. Samoutlenianie się tłuszczów przebiega w wyniku reakcji łańcuchowych i jest zjawiskiem skomplikowanym. Pierwszymi produktami są nadtlenki i hydronadtlenki. Przy wielu kwasach tłuszczowych powstają w dalszym przebiegu reakcji aldehydy i ketony, tworzą się produkty kondensacji i polimeryzacji, co w efekcie daje tłuszcz zepsuty (1, 2, 3, 4). Farmacja galenowa stosuje często oleje roślinne jako składniki wielu preparatów. Zjełczałe oleje jako szkodliwe dla organizmu nie mogą być stosowane do sporządzania leków (5, 6, 7, 8). W celu przedłużenia przydatności tłuszczu a tym samym opóźnienia procesów oksydacyjnych, poza odpowiednim przechowywaniem stosuje się przeciwutleniacze (9, 10, 11, 2, 12, 13, 14).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przebadano wpływ stężenia wybranych przeciwutleniaczy firmy „Merck” (15): Oxynex 2004, Oxynex 2378, Oxynex 2388 i BHT na oksydację oleju sojowego. Do badań użyto olej sojowy rafinowany, przeznaczony do celów spożywczych z Bodaczowskich Zakładów Przemysłu Tłuszczowego lub też zakupiony w sklepie LSS w Lublinie. Jako kryterium oceny stopnia utlenienia przyjęto powszechnie stosowane oznaczanie liczby nadtlenkowej (3, 5, 11, 16, 17, 18, 19, 20). Liczbę nadtlenkową oznaczano metodą F. P. III, stosując na 3 g oleju 20 ml chloroformu i 30 ml lodowatego kwasu octowego. Wyniki są średnią z 2 oznaczeń.

Oxynex 2004 zawiera butylohydroksytoluol i związki o działaniu synergetycznym. Oxynex 2378 składa się z alkilowanego fenolu i substancji o działaniu synergetycznym. Oxynex 2388 (neu) składa się z α tokoferolu (witamina E) i ze związków o działaniu synergetycznym. Przeciwutleniacze te stosowane być mogą jako środki konserwujące do zawierających tłuszczy środków żywnościowych, farmaceutycznych, jak również do pasz zawierających tłuszcze. Stosowane stężenia dla tłuszczy i olejów roślinnych od 0,01% do 0,1% (13, 15).

W badaniach naszych oznaczano liczbę nadtlenkową w oleju kontrolnym i oleju z przeciwutleniaczami w stężeniach 0,05% i 0,1% w następujących warunkach:

1. Olej z przeciwutleniaczami i olej kontrolny przechowywano w temperaturze pokojowej w ciemnej szafce.

2. Olej z przeciwutleniaczami i olej kontrolny przechowywano w temperaturze -6°C w lodówce.

3. Olej z przeciwutleniaczami i olej kontrolny poddano procesowi przyspieszonego starzenia ogrzewając po 8 godzin dziennie w temp. 60°C w suszarce. Po 8 godzinach ogrzewania olej pozostawiano w ciemnej szafce w temp. pokojowej do dnia następnego.

Partię oleju przeznaczoną do badania wpływu przeciwutleniacza w stęż. 0,01% dzielono na 4 części. Do 1 dodano Oxynex 2004 w ilości 0,01%, do 2 Oxynex 2388 w ilości 0,01%, do 3 BHT w ilości 0,01%, 4 część pozostawiono do kontroli.

Tab. 1. Liczby nadtlenkowe oleju sojowego zawierającego przeciwutleniacze ogrzewanego 8 godz. dziennie w 60°C

The hyperoxide value of soybean oil with antioxidants heated during 8 hours daily at 60°C

Dzień przechowywania	Liczby nadtlenkowe			
	Olej kontrolny	Olej zawierający Oxynex 2004 stęż. 0,01%	Olej zawierający Oxynex 2388 stęż. 0,01%	Olej zawierający BHT stęż. 0,01%
0	0,13	0,13	0,13	0,13
5	0,65	0,45	0,60	0,51
10	2,62	2,39	2,27	2,14
15	5,22	4,65	4,67	4,33
20	7,27	6,08	6,75	6,46
22	8,11	7,40	7,82	7,61

Obliczoną ilość przeciwutleniacza rozpuszczano w pięciokrotnej objętości oleju ogrzewanego do 60°C. Po rozpuszczeniu dodawano niewielką porcję oleju, przelewano do moździerza i mieszano z pozostałym olejem. Po dokładnym wymieszaniu przelewano do butelek aptecznych ze szkła bezbarwnego, zamykano korkami, wstawiano do suszarki i ogrzewano przez 8 godzin dziennie w 60°C. W określonych dniach oznaczano liczbę nadtlenkową oleju kontrolnego i oleju z przeciwutleniaczami. Wyniki przedstawiono w tab. 1. Tab. 1 wykazuje, że żaden z dodanych w stęż. 0,01% przeciwutleniaczy nie zahamował nawet przez krótki okres czasu wzrostu liczby nadtlenkowej.

Następnie przebadano wpływ większych stężeń przeciwutleniaczy na olej sojowy. Otrzymano świeży olej z Bodaczowskich Zakładów Przemysłu Tłuszczowego. Olej badany według metod F. P. III posiadał liczbę nadtlenkową 0,10, liczbę jodową 119, liczbę zmydlenia 185, stopień kwasowości 0,28. Do oleju dodawano przeciwutleniaczy w ilości 0,05% i 0,1% i przechowywano w wyżej wymienionych warunkach wraz z olejem kontrolnym. W określonych dniach oznaczano liczbę nadtlenkową oleju kontrolnego i oleju z przeciwutleniaczami. Wyniki zebrano w tab. 2, 3 i 4.

Tab. 2. Liczby nadtlenkowe oleju sojowego z przeciwutleniaczami i bez, ogrzewanego 8 godzin dziennie w temp. 60°C
The hyperoxide value of soybean oil (with and without antioxidants) heated during 8 hours daily at 60°C

Dzień ogrzewania	Liczby nadtlenkowe								
	Olej kontrolny	Olej zawierający Oxynex 2004		Olej zawierający Oxynex 2388		Olej zawierający Oxynex 2378		Olej zawierający BHT	
		stężenie		stężenie		stężenie		stężenie	
		0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %
0	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
2	0,17	0,12	0,11	0,14	0,11	0,13	0,11	0,15	0,12
3	0,20	0,12	0,11	0,14	0,11	0,13	0,11	0,15	0,12
4	0,23	0,13	0,11	0,15	0,12	0,15	0,13	0,17	0,13
5	0,63	0,18	0,12	0,18	0,12	0,43	0,20	0,31	0,21
6	1,29	0,31	0,12	0,21	0,12	0,81	0,38	0,64	0,51
9	2,76	0,51	0,12	0,25	0,20	1,30	0,63	1,96	1,70
12	4,77	0,54	0,13	0,89	0,83	3,47	3,14	3,84	3,56
17	7,46	0,65	0,28	3,93	3,74	6,00	5,61	5,30	5,14

Tab. 2 przedstawia wyniki ogrzewania oleju sojowego z przeciwutleniaczami w obydwu stężeniach w 60°C przez 8 godzin dziennie. Najkorzystniejsze działanie wykazał Oxynex 2004 w obydwu stężeniach. Olej

sojowy z Oxynexem 2004 w stężeniu 0,1% w ciągu 17 dni zmienił liczbę nadtlenkową z 0,11 na 0,28, podczas gdy w oleju kontrolnym wzrosła ona w tym czasie do 7,46. Na drugim miejscu stał Oxynex 2388 w obydwu stężeniach. Hamujące działanie wykazał on w ciągu 9 dni ogrzewania.

Tab. 3 przedstawia wyniki badania liczby nadtlenkowej oleju z przeciwutleniaczami, który był przez okres 210 dni przechowywany w ciemnej szafce w temp. 21°C. Najkorzystniejsze działanie wykazał Oxynex 2004 w obydwu stężeniach, gdyż liczba nadtlenkowa oleju z Oxynexem w stęż. 0,1% wzrosła z początkowej 0,11 do 0,23, z Oxynexem 2004 w stęż. 0,05% do 0,27 podczas gdy liczba nadtlenkowa oleju kontrolnego przekroczyła 10,0.

Tab. 3. Liczby nadtlenkowe oleju sojowego z przeciwutleniaczami i bez, przechowywanego w temp. 21°C

The hyperoxide value of soybean oil (with and without antioxidants) stored at 21°C

Dzień przechowywania	Olej kontrolny	Liczby nadtlenkowe							
		Olej zawierający Oxynex 2004		Olej zawierający Oxynex 2388		Olej zawierający Oxynex 2378		Olej zawierający BHT	
		stężenie		stężenie		stężenie		stężenie	
		0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %
0	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
11	0,13	0,11	0,11	0,15	0,11	0,11	0,11	0,18	0,12
21	0,23	0,13	0,11	0,16	0,12	0,16	0,15	0,23	0,13
31	0,26	0,13	0,13	0,17	0,13	0,17	0,17	0,23	0,17
41	0,53	0,16	0,14	0,19	0,16	0,26	0,20	0,26	0,20
50	1,18	0,19	0,14	0,20	0,16	0,29	0,26	0,43	0,26
70	2,25	0,20	0,15	0,46	0,39	0,67	0,52	1,20	0,84
145	6,62	0,23	0,20	1,37	1,20	2,19	1,75	3,71	3,25
210	10,30	0,27	0,23	3,20	3,44	3,90	3,47	5,47	4,90

Tab. 4 przedstawia wzrost liczby nadtlenkowej w okresie 240 dni przechowywania oleju z przeciwutleniaczami w lodówce w temp. +6°C. Najkorzystniej działał w tych warunkach Oxynex 2004 i Oxynex 2388 w stęż. 0,1%, gdyż liczba nadtlenkowa z początkowej 0,11 wzrosła tylko do 0,13, podczas gdy liczba nadtlenkowa oleju bez przeciwutleniaczy wyniosła 1,3. Pozostałe przeciwutleniacze, z wyjątkiem Oxynexu 2378, w stęż. 0,05% opóźniają również proces utleniania gdyż liczba nadtlenkowa wzrasta w granicach od 0,13 do 0,18.

Tab. 4. Liczby nadtlenkowe oleju sojowego z przeciwutleniaczami i bez, przechowywanego w lodówce w temp. +6°C
The hyperoxide value of soybean oil (with and without antioxidants) stored in a refrigerator at +6°C

Dzień przechowywania	Olej kontrolny	Liczby nadtlenkowe							
		Olej zawierający Oxynex 2004		Olej zawierający Oxynex 2388		Olej zawierający Oxynex 2378		Olej zawierający BHT	
		stężenie		stężenie		stężenie		stężenie	
		0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %	0,05 %	0,1 %
0	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
21	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
31	0,33	0,13	0,11	0,12	0,11	0,15	0,12	0,13	0,12
41	0,36	0,15	0,12	0,13	0,11	0,16	0,13	0,16	0,13
51	0,36	0,15	0,12	0,13	0,11	0,16	0,13	0,16	0,13
115	0,50	0,15	0,12	0,13	0,11	0,21	0,13	0,16	0,13
240	1,30	0,17	0,13	0,17	0,13	0,30	0,15	0,18	0,14

WNIOSKI

Z przebadanych przeciwutleniaczy: Oxynex 2004, Oxynex 2378, Oxynex 2388 i BHT najkorzystniejsze działanie wykazał Oxynex 2004 w stęż. 0,1%. Olej sojowy z Oxynexem 2004 w stęż. 0,1% przechowywany w temp. 21°C przez 7 miesięcy zmienia liczbę nadtlenkową z 0,11 na 0,23, podczas gdy w oleju kontrolnym przekracza ona 10,0, przechowywany zaś w niższej temperaturze +6°C utlenia się jeszcze wolniej, gdyż liczba nadtlenkowa oleju z Oxynexem po 8 miesiącach wynosi 0,13. Ponieważ olej stosowany w farmacji winien mieć niską liczbę nadtlenkową, poprzez dodanie Oxynexu 2004 w stęż. od 0,05% do 0,1% można przedłużyć znacznie jego wartość użytkową.

PISMIENNICTWO

- Münzel K., Büchi J., Schulz O. E.: Galenisches Praktikum. Stuttgart 1959, ss. 1020, 1027.
- Fröhlich R.: Die Pharmazie. 18, 19, 1963.
- Finholt P.: Pharm. Acta Helv. 35, 148, 1960.
- Schormüller J.: Lehrbuch d. Lebensmittelchemie, Springer — Verlag, Stuttgart 1961.
- Farmakopea Polska III. PZWL, Warszawa 1945, s. 457.
- Rusiecki W.: Biul. Inst. Lek. 8, 3, 1961.
- Quackenbusch F. W.: Oil and Soaps 22, 336, 1945.
- Burr G. O., Barnes R. H.: Physiol. Rev. 23, 256, 1943.
- Schou S. A.: Pharm. Acta Helv. 34, 398, 1959.
- Jaminet F.: II Farmaco Ed. Pract. 14, 3, 73, 1959 — cyt. wg Biul. Inform. I. F. 212—236, 1962.

11. Modrzejewski F., Gałczyńska A.: *Farmacja Polska* **19**, 225, 1963.
 12. Stawowczyk A.: *Acta Pol. Pharm.* **17**, 229, 1960.
 13. Czetsch H. — Lindenwald, Fiedler H. P.: *Hilfsstoffe für Pharmazie u. angrenzenden Gebiete*, Ed. Cantor KG Aulendorf, 1960, s. 20, 125.
 14. Ulmann E.: *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 11. Tabelle 9, München—Berlin 1960.
 15. Merck: *Antioxydantien Merck für Fette*. — *Prospekty naukowe* 1961.
 16. Palladina O. K., Stiepanowa K. C.: *Masłowojo — Zirowaja Promyszlennost* **57**, (4), 16, 1956.
 17. Bronisz H., Raciborska I.: *Roczniki PZH* **5**, 115, 1954.
 18. Jauslin H., Leupin K.: *Pharm. Acta Helv.* **35**, 217, 1960.
 19. Gołucki Z., Aniołowska M.: *Acta Pol. Pharm.* **19**, 25, 1962.
 20. Somogyi I., Kündig-Hegedüs A.: *Separat. Abdruck. Mitteilungen auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung. Veröffentlicht vom Gesundheitsmat Bern*, **52**, 104, 1961.
- Pracę otrzymano 20 III 1965.

РЕЗЮМЕ

Изучалось влияние противоокислителей фирмы „Merck”: Охунех 2004, Охунех 2378, Охунех 2388 и ВНТ в разных концентрациях на окисление соевого масла. Масло подвергалось ускоренному искусственному старению и хранилось при температуре 21°C и 6°C. В определенные дни обозначалось число перекислого соединения. Окисляющие процессы сильнее всего тормозит Охунех 2004 в концентрации 0,1%.

Табл. 1. Величина перекислых соединений в соевом масле нагреваемом ежедневно в течение 8 часов в температуре 60°C при наличии противоокислителя.

Табл. 2. Величины перекислых соединений в соевом масле нагреваемом ежедневно в течение 8 часов в температуре 60°C при наличии и без противоокислителя.

Табл. 3. Величины перекислых соединений в соевом масле хранимом при температуре 21°C при наличии и без противоокислителей.

Табл. 4. Величины перекислых соединений в соевом масле хранимом в леднике при температуре 6°C при наличии и без противоокислителей.

SUMMARY

The influence of the antioxidants produced by "Merck": OxyneX 2004, OxyneX 2378, OxyneX 2388 and BHT in various concentrations on the oxidation of soybean oil was examined. The oil was subjected to an accelerated ageing process and was stored at 21°C and 6°C. The hyperoxide value was determined periodically. OxyneX 2004 at a concentration of 0.1% inhibits the oxidation most.