



**Poznań University of Life Sciences
Faculty of Food Science and Nutrition**

**Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu**

mgr Mahbuba Islam
139140

**Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do oceny jakości
wybranych olejów jadalnych**

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem

Prof. UPP dr hab. Jolanta Tomaszewska-Gras

Promotor pomocniczy

Dr. inż. Anna Kaczmarek

Katedra Zarządzania Jakością i Bezpieczeństwem Żywności

Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu

Poznań, 2023

Streszczenie

Tradycyjne metody oceny jakości oleju w tym stabilności oksydacyjnej czy autentyczności obejmują często czasochłonne i nieprzyjazne dla środowiska analizy chemiczne. Stąd celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania instrumentalnej techniki różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) do kompleksowej charakterystyki olejów jadalnych tłoczonych na zimno, tj. oleju lnianego, z nasion lnianki i konopnego, otrzymanych z różnych odmian, pod kątem oceny stabilności oksydacyjnej i jej zmian w trakcie przechowywania jak również możliwości oceny autentyczności olejów i wykrywania ich zafałszowań olejami rafinowanymi. W celu oceny stabilności oksydacyjnej olejów wykorzystano test oksydacji DSC w warunkach izotermicznych (czas indukcji utleniania, OIT) i nieizotermicznych (temperatura początku utleniania, Ton), które zostały dodatkowo wsparte obliczeniami kinetycznymi. Wykonane badania oksydacji, przy zastosowaniu różnych warunków analizy tj. w temperaturze 120, 140, 160 °C (test izotermiczny) i szybkości ogrzewania przy 1, 2, 5, 10, 15 °C/min (test nieizotermicznym), wykazały różną odporność na utlenianie dwóch olejów tłoczonych na zimno (oleju lnianego i oleju z lnianki), ze względu na różne odmiany i różny skład kwasów tłuszczowych. Dla szerszej charakterystyki procesu utleniania wyznaczono ponadto nowe parametry z krzywych oksydacji, takie jak OET (czas zakończenia utleniania), szybkość utleniania, długość utleniania (Δt) i temperatura końca utleniania (Tend), jak również wykonano obliczenia kinetyki procesu oksydacji wyznaczając parametry energii aktywacji (E_a), stałej szybkości reakcji (k) i połówkowego czasu reakcji ($t_{1/2}$), stałej oksydacji i czasu połówkowego, co pozwoliło na bardziej dogłębne przedstawienie różnic w stabilności oksydacyjnej ze względu na różne odmiany oleju lnianego i z nasion lnianki. Badaniu pozwoliły także na wykazanie silnych ujemnych korelacji pomiędzy parametrami DSC a konwencjonalnymi chemicznymi wskaźnikami stabilności oksydacyjnej, takimi jak liczba nadtlenkowa (PV) czy wskaźnik TOTOX. Stwierdzono również istotne ujemne korelacje liniowe pomiędzy zawartością kwasu α -linolenowego a parametrami DSC (OIT, Ton) dla różnych odmian olejów lnianych i z nasion lnianki. W celu zbadania możliwości wykorzystania parametrów utleniania DSC (OIT, Ton) do odróżnienia olejów świeżych od przechowywanych, badania rozszerzono o monitorowanie zmian podczas 6-miesięcznego przechowywania trzech olejów (lniany, lniankowy, konopny) za pomocą testu oksydacji DSC (izotermicznego i nieizotermicznego), jak i chemicznych wskaźników utleniania. Uzyskano istotne ujemne liniowe korelacje parametrów DSC dla wszystkich olejów ze wskaźnikami chemicznymi tj. PV, liczba

anizydynowa (pAV), wskaźnik TOTOX. Uznano także, że test izotermiczny (OIT) w temperaturze 120 °C pozwolił najskuteczniej śledzić zmiany oksydacyjne w olejach, jako że, dla tych warunków uzyskano najwyższe współczynniki korelacji ze wskaźnikami chemicznymi (PV, pAV, TOTOX), w porównaniu z testem nieizotermicznym. Uzyskane wyniki wskazały na potencjał techniki DSC do oceny świeżości i zmian stabilności oleju w trakcie przechowywania.

Druga część badań dotyczyła wykorzystania profili przejścia fazowego topnienia czy krystalizacji do oceny jakości olejów. W pierwszym etapie skupiono się na badaniu czynników wpływających na profil przemiany fazowej olejów, tj. różnych szybkości skanowania oraz wpływu przechowywania olejów na krzywe przemian fazowych. Wykazano, że prędkość ogrzewania wpływa istotnie na kształt krzywej, liczbę pików, ich wysokość i położenie jak również entalpię przemiany. Prędkość ogrzewania, wynoszącą 5 °C/min uznano za najbardziej przydatną w celu użycia jako „odcisku palca”, gdyż dla tej prędkości profile dla różnych odmian tego samego rodzaju oleju charakteryzowały się największym podobieństwem. Wykorzystując profil topnienia oleju lnianego zbadano także wpływ czasu przechowywania, stosując metodę statystycznej kontroli procesu tj. karty kontrolne x-R, do monitorowania zmian termodynamicznych wywołanych 6-miesięcznym przechowywaniem oleju. W wyniku tych badań zidentyfikowano z krzywych przejścia fazowego, 16 parametrów termodynamicznych (temperatury pików, intensywności i entalpii pików przemiany), wykazujących w trakcie przechowywania olejów tendencję wzrostową lub malejącą, które uznano jako markery zmian oksydacyjnych oleju. Ponadto wyznaczono 12 stabilnych parametrów termodynamicznych, które mogą być użyte jako markery autentyczności oleju lnianego.

W kolejnym etapie badań sprawdzono możliwość wykorzystania całych profili topnienia w kontekście analizy niecelowanej, używając 7471 zmiennych znormalizowanego strumienia cieplnego, do odróżnienia olejów tłoczonych na zimno (lniany, z lnianki, konopny) od olejów rafinowanych (rzepakowy, sojowy, słonecznikowy) przy wsparciu metod chemometrycznych, głównie analizy dyskryminacyjnej zmiennych ortogonalnych metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów, (OPLS-DA). Za pomocą tej metody skutecznie sklasyfikowano oleje w sześciu odrębnych klasach, reprezentujących każdy typ oleju, uzyskując wysokie współczynniki $R^2X(\text{cum})=0,971$ i $Q^2X(\text{cum})=0,887$, które potwierdziła niezawodność i dokładność predykcyjną modelu.

W ostatnim etapie badań zbadano możliwość wykorzystania profilu topnienia oleju lnianego zmieszanego z rafinowanym olejem rzepakowym w różnych stężeniach do wykrywania zafałszowań poprzez porównanie różnych klasyfikacyjnych i regresyjnych modeli chemometrycznych. Modele regresji, w szczególności model sztucznych sieci neuronowych (ANN), był najskuteczniejszy w przewidywaniu stężeń substancji fałszującej w próbkach oleju lnianego, już na poziomie 5% dodatku rafinowanego oleju rzepakowego. Równie wysokie wskaźniki dobroci dopasowania modelu do wykrywania poziomu zafałszowania uzyskano dla metody Częstkowych Najmniejszych Kwadratów (PLS). Spośród analizowanych modeli klasyfikacyjnych (LDA, MARS, SVM, and ANNs), dla metody Liniowej Analizy Dyskryminacyjnej (LDA) wykazano wyjątkową dokładność (99,5%) w klasyfikacji próbek oleju na podstawie poziomu zafałszowań.

Podsumowując, przeprowadzony wieloaspektowy cykl badań pozwolił wykazać wszechstronność i potencjał techniki DSC w połączeniu z narzędziami chemometrycznymi do oceny jakości olejów tłoczonych na zimno zarówno świeżych jak i przechowywanych. Wykorzystanie tej techniki analitycznej do oceny stabilności i autentyczności olejów tłoczonych za zimno oferuje bardziej zrównoważoną alternatywę dla tradycyjnych analiz chemicznych, dostosowując się do zmieniających się potrzeb przemysłu spożywczego zgodnie z zasadami Zielonej Chemii. W przeprowadzonych badaniach przedstawiono możliwości wykorzystania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) jako wiarygodnego instrumentu analitycznego do charakteryzowania i uwierzytelniania olejów jadalnych tłoczonych na zimno.

MAHBUBA ISLAM

13.10.2023