(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 243630 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436578**
(22) Data zgłoszenia: **2020.12.31**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.07.04 BUP 27/2022**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.18 WUP 38/2023**

(51) MKP:
A23D 9/06 *(2006.01)*
A23L 3/3454 *(2006.01)*
A23L 3/3472 *(2006.01)*
B05D 1/00 *(2006.01)*
B65D 1/00 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET RZESZOWSKI, Rzeszów, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MACIEJ BALAWEJDER, Albigowa, PL
TOMASZ PIECHOWIAK, Strzyżów, PL

(74) Pełnomocnik:
Sylwia Błażej-Sosnowska, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania powłoki antyoksydacyjnej oraz sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów roślinnych lub produktów je zawierających podczas przechowywania ich w opakowaniu powleczonym tą powłoką

PL 243630 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania powłoki antyoksydacyjnej oraz sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów roślinnych, zwłaszcza olejów nierafinowanych i tłoczonych na zimno lub produktów je zawierających podczas przechowywania ich w opakowaniu powleczonym tą powłoką.

Wzrost świadomości żywieniowej konsumentów sprawia, że coraz bardziej zwraca się uwagę na właściwości prozdrowotne żywności. Dlatego też obserwuje się duże zainteresowanie żywnością, która poza dostarczaniem podstawowych składników odżywczych, może wpłynąć na poprawę samopoczucia, stanu zdrowia lub zmniejszać ryzyko choroby. Taką żywność określa się mianem żywności funkcjonalnej.

Oleje, zwłaszcza oleje roślinne, nierafinowane lub tłoczone na zimno, są źródłem substancji o wysokiej aktywności biologicznej. Cechują się one bowiem wysoką zawartością wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie z grupy omega-3 i omega-6, związków polifenolowych, witamin oraz fitosteroli. Składniki te, działając synergistycznie zmniejszają ryzyko wystąpienia chorób cywilizacyjnych, do których należą choroby układu sercowo-naczyniowego, nowotworowe oraz neurodegeneracyjne.

Oleje roślinne, nierafinowane lub tłoczone na zimno, niezależnie od rodzaju rośliny z której zostały pozyskane, charakteryzują się stosunkowo niską stabilnością przechowalniczą w porównaniu do olejów rafinowanych. Związane jest to przede wszystkim z wysoką podatnością nienasyconych kwasów tłuszczowych na procesy peroksydacji, które są inicjowane przez obecność substancji, usuwanych podczas tradycyjnej rafinacji, takich jak: pozostałości metali ciężkich, pestycydów, węglowodorów aromatycznych, nawet, jeżeli nie przekraczają dopuszczalnych stężeń. Nasilona peroksydacja nienasyconych kwasów tłuszczowych w oleju jest przyczyną pogorszenia właściwości sensorycznych oleju i powstanie charakterystycznego „jełkiego" zapachu, obniżenia właściwości biologicznych oleju, a także tworzenia się wysoce toksycznych produktów peroksydacji np. dialdehydu malonowego. Z tego powodu też oleje tłoczone na zimno posiadają stosunkowo krótki termin przydatności do spożycia oraz powinny być przechowywane w butelkach z ciemnego szkła, w warunkach chłodniczych lub atmosferze gazu obojętnego.

Jednym ze sposobów przedłużania trwałości oksydacyjnej olejów jest aplikacja do olejów substancji o działaniu antyoksydacyjnym. Antyoksydanty posiadają dużą zdolność do hamowania peroksydacji lipidów, przez reagowanie z inicjatorami oraz produktami peroksydacji. Źródłem naturalnych antyoksydantów, szczególnie związków polifenolowych mogą być: wysuszone zioła, przyprawy, owoce, warzywa oraz sproszkowane ekstrakty roślinne lub izolaty naturalnych antyoksydantów.

Wzbogacanie olejów roślinnych antyoksydantami pochodzenia naturalnego było tematem wielu doniesień naukowych. Na przykład w pracy Mihaylova i Schalow (2013) badano wpływ dodatku ekstraktu z *Sophora japonica* L. na stabilność termiczną oleju słonecznikowego oraz smalcu. Autorzy stwierdzili silną zdolność ekstraktu do hamowania peroksydacji lipidów w smalcu (metoda Rancimat) (Mihaylova, D. Schalow, S. 2013. Antioxidant and stabilization activity of a quercetin containing flavonoid extract obtained from Bulgarian *Sophora japonica* L. Braz. arch. biol. 244 technol. 56, 3, 431–438). W badaniach Łukaszewicz i wsp (2004) oceniano wrażliwość lipidów oleju lnianego na peroksydację po dodatku różnych antyoksydantów, m.in. kwercetyny. Stwierdzili, że aplikacja kwercetyny w zakresie stężeń 10–250 uM redukowała tworzenie się koniugowanych dienów oraz substancji reagujących z kwasem tiobarbiturowym podczas ogrzewania oleju w 140°C przez 40 min. Stwierdzili jednak, że dalsze zwiększanie stężenia kwercetyny indukowało efekt peroksydacyjny (Łukaszewicz, M., Szopa, J., Krasowska A. 2004. Susceptibility of lipids from different flax cultivars to peroxidation and its lowering by added antioxidants Food Chemistry, 88 (2), 225–231), Baştürk et i wsp (2017), oceniali wpływ ekstraktów z lnu, mięty, szałwii, sumaka i tymianku na trwałość oksydacyjną oleju kukurydzianego. Stwierdzili, że ekstrakt z mięty, sumaka i tymianku okazały się najbardziej skuteczne w hamowaniu peroksydacji lipidów, podczas gdy najmniej skuteczne były ekstrakty z lnu i szałwii (Baştürk, A., Ceylan, M., Çavuş, M., Boran, G. Javidipour, I. 2017. Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. LWT, 89, 358–364). Pozytywny wpływ dodatku związków polifenolowych odnotowali także Wang i wsp. (2018). Dowiedli, że wyciąg z rozmarynu posiada wyższą zdolność do hamowania autooksydacji niż butylohydroksytoluen (BHT) i α-tokoferol (Wang, Y.Z., Fu, S.G, Wang, S.Y, Yang, D.Y., Wu, S.Y.H. & Chen C.Y. 2018. Effects of a natural antioxidant, polyphenol-rich rosemary (Rosmarinus officinalis L) extract, on lipid stability of plant-derived omega-3 fatty-acid rich oil. LWT, 89, 210–216). Pozytywny wpływ dodatków roślinnych ekstraktów na stabilność przechowalniczą olejów zanotowano także w pracach Abd-

Allah i wsp (2018), którzy dodawali ekstrakt z łupin pomarańczy oraz granatu (Abd-Allah, M.I., Rabie, M.A., Sulieman, A.M., Mostafa, D.M. & El-Badawi, A.A. 2018. Oxidative stability of edible oils via addition of pomegranate and orange peel extracts. Foods and Raw Materials, 6 (2], 413–420), Ribeiro i Jorge (2017), którzy dodawali ekstrakt z łupin kawy do oleju sojowego (Ribeiro, E.F. & Jorge, N. 2017. Oxidative stability of soybean oil added to coffee husk extract (*Coffea arabica* L.) under accelerated storage conditions. Food Science and Technology, 37, 5–10], oraz Soldo i wsp. (2019), którzy aplikowali do oleju słonecznikowego, lnianego, konopnego wyciąg z melisy, rozmarynu oraz lawendy (Soldo, B., Andelić, I., Nikolov, N., Skroza, D., Šimat, V., Ljubenkov, I. & Mekinić, I.G. 2019. The Effect of Selected Herb Extracts on Oxidative Stability of Vegetable Oils. Croat. Chem. Acta, 92 (3), 331–336).

Wobec powyższego aplikacja ekstraktów roślinnych, bogatych w antyoksydanty, powoduje zwiększenie stabilności oksydacyjnej olejów roślinnych, zależnie od użytego stężenia ekstraktu. Jednak jednym z głównych problemów stosowania ekstraktów roślinnych jest fakt, że nie rozpuszczają się one w produkcie. Dodatek sypkiego ekstraktu bezpośrednio do produktu, może powodować powstawanie konglomeratów ekstraktu w całej objętości oleju, co może pogarszać atrakcyjność sensoryczną oleju i zniechęcać konsumentów do zakupu.

Wynalazek wychodzi naprzeciw problemom sygnalizowanym w stanie techniki. Wynalazek rozwiązuje problem techniczny skutecznego przedłużania trwałości olejów, zwłaszcza olejów roślinnych, nierafinowanych, olejów tłoczonych na zimno jak i produktów je zawierających, bez konieczności dodawania do wspomnianych olejów lub produktów je zawierających dodatków w postaci sypkich ekstraktów roślinnych zawierających antyoksydanty pochodzenia naturalnego, które to dodatki wpływają niekorzystnie na spożywcze walory produktu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania powłoki antyoksydacyjnej na wewnętrznej powierzchni opakowania polegający na otrzymaniu roztworu nośnika i ekstraktu roślinnego zawierającego antyoksydanty lub oczyszczonej mieszanki antyoksydantów, stanowiących zasadniczo flawonoidy, w spożywczo dopuszczalnym rozpuszczalniku, w proporcji nośnik : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty : rozpuszczalnik, jak 2: (1–0,05):(10–50) (m/m/v), naniesieniu roztworu na wewnętrzną powierzchnię opakowania oraz usunięciu rozpuszczalnika przez suszenie próżniowe, przy czym rozpuszczalnik jest wybrany z grupy etanol, metanol, aceton lub woda.

Korzystnie nośnik jest wybrany z grupy obejmującej lecytynę, żelatynę, makrogol (PEG], cukrowe polimery takie jak pektyny oraz hemicelulozy. Korzystniej nośnikiem jest lecytyna. Lecytyna jest korzystnie lecytyną jajeczną lub sojową, lub słonecznikową.

Ekstrakt roślinny zawierający antyoksydanty korzystnie jest w postaci sypkiej. Ekstraktem roślinnym korzystnie jest sypki ekstrakt z łuski cebuli.

Opakowanie, na którego wewnętrzną powierzchnię nanosi się powłokę korzystnie stanowi opakowanie szklane. Nanoszenie korzystnie jest rozpylaniem roztworu.

Korzystnie nośnik : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty, są w proporcji wybranej z 2:1; 2:0,5; 2:0,25; 2:0,1.

Korzystnie rozpuszczalnikiem jest etanol.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów roślinnych lub produktów je zawierających podczas przechowywania, polegający na przetrzymywaniu olejów w opakowaniu powleczonym na wewnętrznej powierzchni powłoką otrzymaną sposobem zdefiniowanym powyżej.

Korzystnie olejami roślinnymi są oleje nierafinowane lub oleje tłoczone na zimno.

Sposób przedłużania trwałości olejów tłoczonych na zimno sprowadza się do otrzymania powłoki antyoksydacyjnej zawierającej nośnik i ekstrakt roślinny, bogaty w antyoksydanty lub izolat antyoksydantów (oczyszczona mieszanka antyoksydantów), którą to powłokę następnie nanosi się na wewnętrzną powierzchnię opakowania, do którego wlewany jest olej lub produkty go zawierające.

Nośnikiem może być każda substancja dopuszczona do kontaktu z żywnością o właściwościach emulgujących lub żelujących, które pozwalają na roztworzenie, rozpuszczenie lub utworzenie zawiesiny i włączenie do swojej struktury cząsteczek polifenoli z ekstraktu roślinnego. Np. takimi substancjami mogą być substancje wybrane z grupy lecytyna, żelatyna, makrogol (PEG), cukrowe polimery takie jak, pektyny, hemicelulozy. Wymieniona wyżej grupa substancji nie ma mieć charakteru ograniczającego zakres ochrony.

Roztwór, na potrzeby niniejszego wynalazku, rozumiany jest jako roztwór jednorodny, niejednorodny, np. zawiesina.

Jako reprezentatywny przykład nośnika wybrana została lecytyna. Lecytyna, najczęściej sojowa, słonecznikowa, lub jajeczna jest często stosowanym dodatkiem do żywności. Po rozpuszczeniu w etanolu i usunięciu rozpuszczalnika tworzy stabilną warstwę filmu na wewnętrznych ściankach naczynia. Ze związkami polifenolowymi łączy się wiązaniem wodorowym tworząc tzw. fenolipidy o różnej rozpuszczalności w środowiskach niepolarnych i silnych właściwościach antyoksydacyjnych (Ramadan F.A.2012. Antioxidant characteristics of phenolipids (quercetin-enriched lecithin) in lipid matrices. Industrial Crops and Products, 36 (1), 363–369). Fenolipidy mogą być uwalniane z wytworzonej powłoki antyoksydacyjnej do objętości oleju, co powoduje zwiększenie potencjału antyoksydacyjnego oleju i zahamowanie procesów utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych w przechowywanym oleju.

Pozostałe korzystne dla sposobu według wynalazku nośniki, takie jak żelatyna, makrogol, polimery cukrowe tj. pektyny oraz hemicelulozy wykazują właściwości żelotwórcze oraz zdolność wiązania polifenoli, umożliwiając tym samym wytworzenie powłoki o strukturze żelu na ściankach butelki. Ponadto nośniki te nie mieszają się w mediach niepolarnych. (Catherine Renard, Aude Watrelot, Carine Le Bourvellec. Interactions between polyphenols and polysaccharides: Mechanisms and consequences in food processing and digestion. Trends in Food Science and Technology, 2017, 60, pp. 43–51.)

Rozpuszczalnikiem do zastosowania w wynalazku jest rozpuszczalnik spożywczo dopuszczalny, właściwy do rozpuszczenia, roztworzenia lub zawieszenia nośnika i ekstraktu roślinnego lub mieszanki oczyszczonych antyoksydantów. Rozpuszczalnikiem może być woda jak również etanol, metanol oraz aceton. W przypadku nośnika jakim jest lecytyna korzystnym rozpuszczalnikiem jest etanol, metanol lub aceton. W przypadku nośnika jakim jest żelatyna, makrogol, pektyny oraz hemicelulozy korzystnym rozpuszczalnikiem jest woda – w tym przypadku powstały roztwór jest niejednorodny i ma charakter zawiesiny. Generalnie rozpuszczalnik służy jako medium umożliwiające połączenie nośnika i polifenoli ze źródła roślinnego oraz umożliwia naniesienie, np. poprzez rozpylenie, roztworu na powierzchnię opakowania. Następnie rozpuszczalnik jest odparowywany i zasadniczo nie jest obecny w istotnych ilościach w powłoce w trakcie jej kontaktu z olejem. W zakresie rutynowego działania znawcy w dziedzinie będzie dostosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika do nośnika oraz ekstraktu roślinnego lub oczyszczonych antyoksydantów.

Źródłem polifenoli pochodzenia naturalnego/roślinnego mogą być ekstrakty roślinne o różnym stopniu oczyszczenia, np. ekstrakty z zielonej herbaty, ekstrakty z ziół (rozmarynu, szałwii, mięty, bazylii, majeranku), owoców i warzyw (ekstrakty z owoców jagodowych, ze skórek pomidora, czosnku, cebuli). Oczywiste jest dla znawcy w dziedzinie, iż polifenole pochodzenia naturalnego stanowią zasadniczo flawonoidy. Korzystnie źródłem polifenoli jest łuska cebuli, jednak w zakresie rutynowych działań znawcy będzie zastosowanie innego roślinnego źródła polifenoli.

Jako reprezentatywny przykład na cele niniejszego wynalazku, jako źródło polifenoli wybrano ekstrakt z łuski z cebuli. Łuska cebuli jest odpadem powstającym podczas obierania cebuli, przed kierowaniem jej do handlu lub przetworzenia produkcji cebuli. Wiele badań pokazuje, że łuska cebuli charakteryzuje się wysoką zawartością substancji o udokumentowanych silnych właściwościach prozdrowotnych, głównie flawonoidów. Związki te wykazują silne właściwości do neutralizowania wolnych rodników oraz chelatowania jonów metali. Ponadto, kwercetyna zawarta w łusce cebuli wykazuje silne właściwości przeciwzakrzepowe, przeciwnowotworowe oraz przeciwzapalne (Albishi T., John A., Al-Khalifa A, Shahidi F. 2013. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. Journal of Functional Foods, 5, 1191–1203].

W pracy Piechowiak i wsp. (2020) badano proces ekstrakcji okresowej flawonoidów z łuski cebuli z użyciem metanolu jako rozpuszczalnika. Autorzy stwierdzili, że największą wydajność antyoksydantów można osiągnąć, prowadząc proces ekstrakcji w temperaturze 44°C, przez 145 min, używając na 1 g suchej łuski z cebuli 30 ml metanolu. Uzyskany ekstrakt charakteryzował się wysoką całkowitą zdolnością antyoksydacyjną wynoszącą 441–593.9 mg ekwiwalentu kwercetyny / g, która była kształtowana przez obecność w ekstrakcie kwercetyny, kwercetyny-3-glukozydu, izoramnetyny oraz kempferolu (Piechowiak, T., Grzelak-Błaszczyk, K., Bonikowski, R., Balawejder, M. 2020. Optimization of extraction process of antioxidant compounds from yellow onion skin and their use in functional bread production. LWT, 117,108614).

W zakresie wiedzy znawcy będzie przygotowanie ekstraktu roślinnego o zawartości polifenoli dającej efekt antyoksydacyjny powłoki. W przypadku ekstraktu z łuski cebuli jest to zawartość kwercytyny nie mniejsza niż 30% masy suchego ekstraktu. Efekt antyoksydacyjny powłoki jest ściśle związany ze stężeniem antyoksydantów w powłoce – oczywiste będzie dla znawcy w dziedzinie, iż im więcej polifenoli w ekstrakcie tym lepszy będzie efekt antyoksydacyjny dla przechowywanego oleju.

Powłokę antyoksydacyjną otrzymuje się przez rozpuszczenie lub zawieszenie nośnika, korzystnie lecytyny jajecznej, słonecznikowej lub sojowej i ekstraktu roślinnego zawierającego antyoksydanty (w postaci sypkiej) lub oczyszczonych antyoksydantów stanowiących zasadniczo flawonoidy będące polifenolami, w rozpuszczalniku w proporcji nośnik, korzystnie lecytyna : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty w proporcji wagowej 2: (1–0,05), korzystnie 2: (1–0,5), 2: (1–0,25), jak również 2: (1–0,1). Korzystne są również wszystkie wartości proporcji ww. składników powłoki znajdujące się pomiędzy wymienionymi zakresami wartości. Konkretnie korzystne są proporcje wagowe nośnik (korzystnie lecytyna] : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty, takie jak 2:1; 2:0,5; 2:0,25; 2:0,1. W sposobie otrzymywania powłoki według wynalazku nośnik i ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty rozpuszcza się lub zawiesza w rozpuszczalniku, którego relacja względem nośnika (korzystnie lecytyny] jest jak 2: 10–50 (m/v]. Następnie przeprowadza się np. rozpylenie roztworu na wewnętrzne ścianki opakowania, korzystnie butelki oraz usunięcie rozpuszczalnika przez suszenie próżniowe. Ilość rozpuszczalnika dobiera się tak, aby rozpuścić lub zawiesić składniki stałe. Tak przygotowaną butelkę ochładza się do temperatury pokojowej i napełnia olejem roślinnym. Uzyskana powłoka nie odkleja się od ścianek butelki i nie miesza się z olejem roślinnym lub produktem go zawierającym. Przedstawiony sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów umożliwia znaczne zahamowanie procesu peroksydacji kwasów tłuszczowych podczas przechowywania, co koresponduje z niższym poziomem tworzących się toksycznych substancji, w tym aldehydu malonowego. Ponadto, podczas przechowywania obserwuje się zwiększanie całkowitej aktywności antyoksydacyjnej oleju, które może wynikać ze stopniowego uwalniania się antyoksydantów do objętości oleju w trakcie przechowywania.

Przez zwiększenie aktywności antyoksydacyjnej, tzn. zwiększenie poziomu antyoksydantów, hamowane są procesy utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz innych składników bioaktywnych w oleju np. beta-karotenu, fitosteroli, witamin itp. Ponadto powoduje to zwiększenie wartości biologicznej oleju, którego spożycie może chronić organizm przed wystąpieniem stresu oksydacyjnego, będącego główną przyczyną chorób układu krążenia, neurodegeneracyjnych oraz nowotworów.

Opakowania nadające się do powleczenia powłoką według wynalazku mogą być opakowaniami nadającymi się do przeprowadzenia suszenia próżniowego w temp. Np. ok 40–60°C. Temperatura suszenia próżniowego zależeć będzie zasadniczo od zastosowanego rozpuszczalnika. Wobec konieczności charakteryzowania się odpornością na podwyższone temperatury, korzystnymi opakowaniami są szklane opakowania, zarówno butelki ze szkła ciemnego jak i jasnego lub słoiki.

Sposób przedłużania trwałości według wynalazku ma zastosowanie do olejów, zwłaszcza olejów roślinnych, olejów roślinnych nierafinowanych, olejów tłoczonych na zimno jak również produktów zawierających takie oleje. Mowa tu na przykład o emulsjach olejowych będących bazą dla produktów spożywczych takich jak np. majonezy, sosy majonezowe itp.

Wynalazek wyjaśniono na rysunku, gdzie fig. 1 ilustruje zmiany aktywności antyoksydacyjnej w oleju lnianym przechowywanym w kolbie z naniesioną powłoką antyoksydacyjną, natomiast fig. 2 ilustruje zmiany zawartości dialdehydu malonowego w oleju lnianym przechowywanym w kolbie z naniesioną powłoką antyoksydacyjną.

Przykład

1 g lecytyny z żółtka jaja (czystość ~ 60%, Sigma-Aldrich) oraz 0,5 g sypkiego ekstraktu z łuski cebuli, otrzymanego zgodnie ze sposobem przedstawionym w zgłoszeniu patentowym o numerze P.424683 pt „Sposób otrzymywana ekstraktu z łupin cebuli oraz ekstrakt z łupin cebuli otrzymany tym sposobem" lub opisie w publikacji Piechowiak i wsp. (jak również w Piechowiak, T., Grzelak-Błaszczyk, K., Bonikowski, R., Balawejder, M. 2020. Optimization of extraction process of antioxidant compounds from yellow onion skin and their use in functional bread production. LWT, 117, 108614] o zawartości kwercetyny wynoszącej 315 ± 2.5 mg/g (oznaczonej na HPLC) rozpuszczono w 50 ml etanolu za pomocą mieszadła magnetycznego. Uzyskany roztwór przeniesiono do kolby stożkowej okrągłodennej (250 ml] po czym rozpuszczalnik usunięto za pomocą wyparki obrotowej (w temp. 55–60°C) jednocześnie powlekając wewnętrzną ścianę kolby powłoką antyoksydacyjną. Po wystudzeniu, do kolby z powłoką wlano olej lniany tłoczony na zimno i przechowywano przez okres 7 tygodni w ciemnym miejscu i temperaturze pokojowej. Mierzono aktywność antyoksydacyjną oleju oraz poziom dialdehydu malonowego podczas przechowywania.

Na fig. 1 i fig. 2 przedstawiono wyniki badań, opisujące zmiany aktywności antyoksydacyjnej oraz zawartości dialdehydu malonowego w oleju podczas przechowywania.

Fig. 1 przedstawia wykres zależności aktywności oksydacyjnej w µg/g oleju względem czasu przechowywania podanym w tygodniach. Wykres na podstawie punktów oznaczonych kwadratami dotyczy wyników uzyskanych dla oleju przechowywanego w opakowaniu z naniesioną powłoką otrzymaną sposobem według wynalazku. Wykres na podstawie punktów oznaczonych rombami dotyczy wyników uzyskanych dla oleju przechowywanego w opakowaniu bez powłoki według wynalazku.

Potencjał antyoksydacyjny mierzony był metodą z rodnikami DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl). Do probówki typu eppendorf o pojemności 2 ml odważono 0,5 g badanego oleju i dodano 1 ml metanolu. Całość wytrząsano przez 10 s za pomocą mieszadła typu Vortex, po czym próbkę odwirowywano przez 15 min przy 5,000 g. Ekstrakt metanolowy przeznaczano do analizy aktywności z rodnikami DPPH. W tym celu do 1 ml 100 uM roztworu rodników DPPH (w metanolu) dodano 30 µl ekstraktu oleju. Po 30 minutach mierzono absorbancje roztworu za pomocą spektrofotometru. Wynik przeliczano jako ekwiwalent kwercetyny 1 g oleju.

Fig. 2 przedstawia wykres zawartości aldehydu malonowego w oleju w µg/g oleju względem czasu przechowywania podanym w tygodniach. Wykres na podstawie punktów oznaczonych kwadratami dotyczy wyników uzyskanych dla oleju przechowywanego w opakowaniu z naniesioną powłoką otrzymaną sposobem według wynalazku. Wykres na podstawie punktów oznaczonych rombami dotyczy wyników uzyskanych dla oleju przechowywanego w opakowaniu bez powłoki według wynalazku.

Zawartość dialdehydu malonowego (MDA) oceniano metodą spektrofotometryczną z użyciem kwasu tiobarbiturowego. Do probówki typu eppendorf (2 ml) odważono 0,1 g oleju oraz odpipetowano 1,5 ml 0,5% roztworu kwasu tiobarbiturowego w 10% kwasie trichlorooctowym. Probówkę umieszczono we wrzącej łaźni wodnej na 20 min, po czym ochłodzono do temperatury pokojowej. Dolną warstwę w ilości 1 ml, przeniesiono do kuwetki spektrofotometrycznej i następnie mierzono absorbancję przy długości fali równej 523 nm. Zawartość MDA obliczono w oparciu o molowy współczynnik absorpcji MDA wynoszący ε = 155 mM/cm.

Stwierdzono, że powłoka antyoksydacyjna stopniowo, wraz z upływem czasu przechowywania, zwiększa aktywność antyoksydacyjną oleju podczas przechowywania, w związku z czym hamuje proces peroksydacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, o czym świadczyła zmniejszająca się zawartość dialdehydu malonowego. W ostatnim tygodniu przechowywania zgodnie z przykładem, potencjał antyoksydacyjny oleju lnianego był wyższy o 76% w oleju przechowywanym w kolbie szklanej z powłoką antyoksydacyjną niż w oleju kontrolnym (w kolbie bez powłoki), z kolei poziom dialdehydu malonowego był niższy o 27%.

W praktyce produkcyjnej powłokę według wynalazku można nanosić na wewnętrzne ścianki opakowania, korzystnie butelki szklanej, poprzez kilkukrotny cykl rozpylania kompozycji powłoki za pomocą opryskiwaczy przemysłowych i usuwania rozpuszczalnika przez suszenie próżniowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania powłoki antyoksydacyjnej na wewnętrznej powierzchni opakowania polegający na otrzymaniu roztworu nośnika i ekstraktu roślinnego zawierającego antyoksydanty lub oczyszczonej mieszanki antyoksydantów, stanowiących zasadniczo flawonoidy, w spożywczo dopuszczalnym rozpuszczalniku, w proporcji nośnik : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty : rozpuszczalnik, jak 2:(1–0,05):(10–50) (m/m/v), naniesieniu roztworu na wewnętrzną powierzchnię opakowania oraz usunięciu rozpuszczalnika przez suszenie próżniowe, przy czym rozpuszczalnik jest wybrany z grupy etanol, metanol, aceton lub woda.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nośnik jest wybrany z grupy obejmującej lecytynę, żelatynę, makrogol (PEG), cukrowe polimery takie jak pektyny oraz hemicelulozy.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że nośnikiem jest lecytyna.
4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że lecytyna jest lecytyną jajeczną lub sojową, lub słonecznikową.
5. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że ekstrakt roślinny zawierający antyoksydanty jest w postaci sypkiej.
6. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–4 **znamienny tym**, że ekstraktem roślinnym jest sypki ekstrakt z łuski cebuli.
7. Sposób według któregokolwiek z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że opakowanie stanowi opakowanie szklane.

8. Sposób według któregokolwiek z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że nośnik : ekstrakt roślinny lub oczyszczone antyoksydanty, są w proporcji wybranej z 2:1; 2:0,5; 2:0,25; 2:0,1.
9. Sposób według któregokolwiek z powyższych zastrzeżeń **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem jest etanol.
10. Sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów roślinnych lub produktów je zawierających podczas przechowywania, polegający na przetrzymywaniu olejów w opakowaniu powleczonym na wewnętrznej powierzchni powłoką otrzymaną według sposobu zdefiniowanego zastrzeżeniami 1–9.
11. Sposób przedłużania trwałości przechowalniczej olejów według zastrzeżenia 10 **znamienny tym**, że olejami roślinnymi są oleje nierafinowane lub oleje tłoczone na zimno.

Rysunki

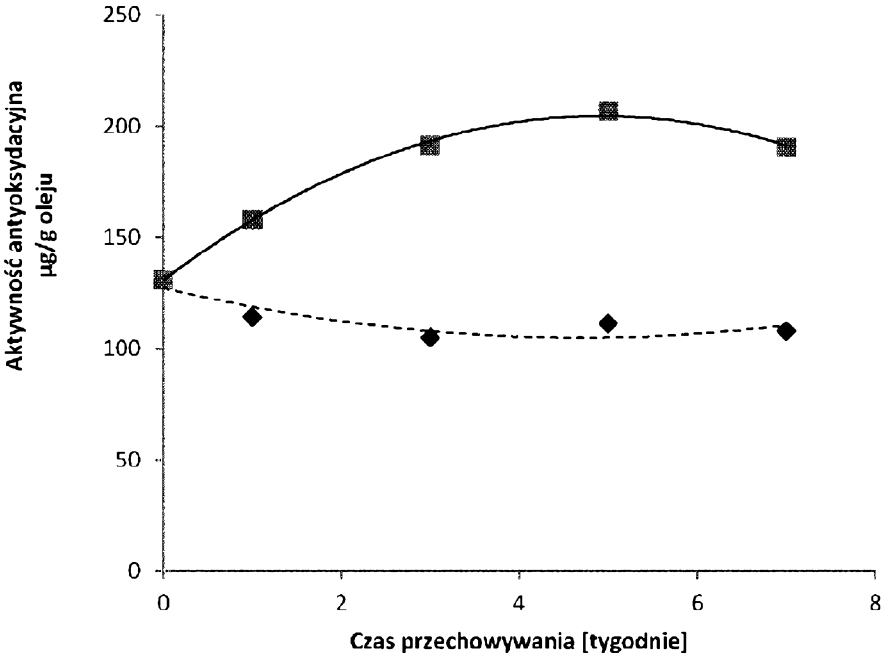


Fig. 1

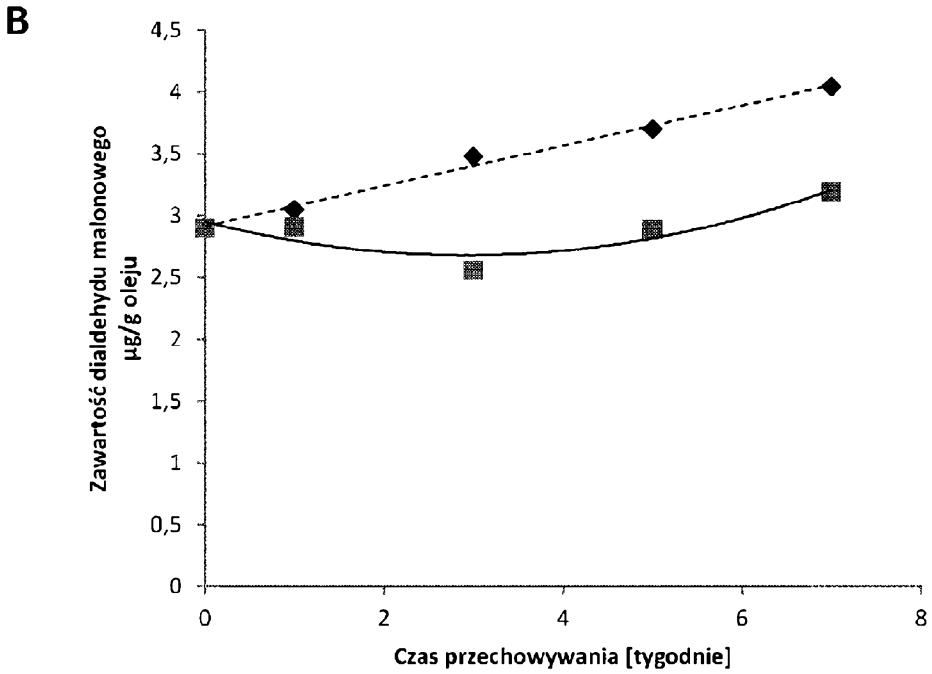


Fig. 2