

Daniela Rotkiewicz, Iwona Konopka

Katedra Technologii Produktów Roślinnych, Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie

Związki fosforu w nasionach i w oleju rzepakowym

Phosphorus compounds in the rape seeds and oil

Praca jest monografią związków fosforowych w nasionach rzepaku i w oleju rzepakowym. Przedstawiono w niej formy związków fosforowych w nasionach. Szczegółowo opisano związki dominujące, fityny i fosfolipidy, podając charakterystykę jakościową, ilościową oraz występowanie w nasionach. Opisano czynniki agrotechniczne warunkujące zmienność zawartości fosforu w nasionach oraz czynniki technologiczne kształtujące zawartość różnych form fosforu w oleju.

The paper is a monograph of phosphorus compounds in the rape: seeds and oil. A characteristic of different phosphorus forms is presented. Predominant compounds, phytates and phospholipids, are described in detail. Their quantitative and qualitative characteristics and distribution in the seeds are showed. The agricultural factors determinating phosphorus content in the seeds and the technological factors influencing phospholipids content in the oil are presented.

Wstęp

W nasionach roślin (Grzesiuk i Kulka 1981) fosfor występuje w postaci:

- związków magazynujących kwas fosforowy, do których należą fosforany inozytolu,
- estrów kwasu fosforowego z cukrowcami i innymi związkami,
- koenzymów zawierających w cząsteczce reszty kwasu fosforowego (NAD — dinukleotyd nikotynamido-adeninowy, NADP — jego fosforan),
- związków organicznych kwasu fosforowego, spełniających funkcje magazynu energii chemicznej, jak ADP i ATP (kwasy adenozynodi- i trifosforowe),
- kwasów nukleinowych,
- fosfolipidów,
- fosforanów nieorganicznych.

We wczesnych fazach rozwojowych nasion przeważają nieorganiczne związki fosforu, w dojrzałych natomiast — organiczne, stanowiące około 75% sumy wszystkich związków fosforowych (Grzesiuk i Kulka 1981, cyt. za Niethammer i Tietz). W dojrzałych nasionach rzepaku zawartość fosforu wynosi od 0,67 (Zadernowski i in. 1978) do 1,43% s.m. (Rotkiewicz i in. 1987). Głównymi związkami fosforowymi w nasionach rzepaku są fityny oraz fosfolipidy.

Fityny

Substratami do biosyntezy kwasu fitynowego są inozytol oraz ATP jako donor fosforu (Grzesiuk i Kulka 1981, cyt. za Mayer i Shain). Fosforylacja, katalizowana przez kinazę, prowadzi do powstawania fosforanów inozytolu o coraz wyższej zawartości reszt fosforowych: od mono- do heksafosforanu (Honke 1996, cyt. za Reddy i in.). W nasionach rzepaku fosforany inozytolu, głównie heksa- i pentafosforany, występują w ilości 2–4%, stanowiąc 60–90% wszystkich związków fosforu (Thompson i Serraino 1985; Rotkiewicz i in. 1987; Zadernowski i in. 1978). Stały poziom fosforu fitynowego nasiona rzepaku osiągają w końcowej fazie nasion zielonych (Rotkiewicz i in. 1987).

W komórkach liścieni i korzonka zarodkowego nasion rzepaku fosforany inozytolu występują w postaci krystalicznych globoidów, o wielkości 0,5–2,8 μm , stanowiących inkluzje do wnętrza ciał białkowych (Yiu i in. 1983). Kwas fitynowy, posiadając 12 atomów wodoru, łatwo tworzy kompleksy z kationami metali, zarówno w obrębie jednej grupy fosforowej jak i dwóch grup, tej samej bądź dwóch różnych cząsteczek (Thompson 1986). Kompleksy kwasu fitynowego z kationami są nierozpuszczalne i słabo hydrolizowane w przewodzie pokarmowym (Erdman 1979). Poza kationami, kwas fitynowy wiąże także białko i skrobię (Thompson 1986). Wiązanie kwasu fitynowego z białkiem zależne jest od pH; w pH poniżej punktu izoelektrycznego kwas fitynowy bezpośrednio wiąże dodatnio naładowane białka z powodu ich elektrostatycznej atrakcyjności, dając nierozpuszczalne kompleksy. W punkcie izoelektrycznym ładunki na białku są zredukowane i kompleksy stają się rozpuszczalne. W pH powyżej punktu izoelektrycznego, gdy kwas fitynowy i białka są ujemnie naładowane, ich kompleksowanie odbywa się za pośrednictwem kationów, takich jak Ca^{2+} lub Mg^{2+} (Thompson 1986). Kwas fitynowy może kompleksować zarówno z białkami pożywienia jak i z białkami enzymów trawiennych (amylazy, proteinazy, tripsyna) (Desphande i Cheryan 1984; Thompson 1986; Honke 1996, cyt. za Vaintraub i Bulmaga; Singh i Krikorian 1982). Skompleksowane z fityną białko ma zmienioną strukturę, przez co jest słabiej rozpuszczalne i mniej strawne (Erdman 1979). Kwas fitynowy teoretycznie może także wiązać skrobię; bezpośrednio przez formowanie wiązań fosforowych lub pośrednio, przez związek z białkiem (Thompson 1986).

Kwas fitynowy z uwagi na łatwość formowania opisanych wyżej kompleksów, niedostatecznie trawionych w przewodzie pokarmowym, uznawany jest za związek antyżywniowy.

Poza działaniem antyżywniowym kwas fitynowy może działać prozdrowotnie. Przejawia się ono między innymi obniżaniem ilości cholesterolu we krwi, obniżaniem absorpcji glukozy oraz hamowaniem rozwoju raka jelita grubego (Honke 1996, cyt. za Jariwalla i in.; Thompson 1990, cyt. za Yoon i in. oraz za Jariwalla i in.).

Fosfolipidy (glicerofosfolipidy)

Fosfolipidy są pochodną kwasu glicerofosforowego (sn-glicero-3-fosforanu), który zacylowany dwoma długołańcuchowymi kwasami tłuszczowymi daje kwas fosfatydowy (Drozdowski 1996). Kwasy fosfatydowe ze składnikami azotowymi, choliną, etanoloaminą i seryną, tworzą odpowiadające im fosfolipidy: fosfatydylocholinę, fosfatydyloetanoloaminę i fosfatydyloserynę, a z inozytalem —fosfatydyloinozytol (Drozdowski 1996).

Z technologicznego punktu widzenia fosfolipidy dzieli się na hydratujące i niehydratujące. Do hydratujących zalicza się fosfatydylocholinę i fosfatydyloetanoloaminę, do niehydratujących fosfatydyloserynę, fosfatydyloinozytol i kwas fosfatydowy (Przybylski i Eskin 1991). Przynależność fosfolipidów do wymienionych grup oparta jest wyłącznie o ich właściwości technologiczne, a nie chemiczne, które wskazują na zdolność hydratacji większości form zaliczanych do niehydratujących (Bratkowska i Niewiadomski 1977; Niewiadomski 1983).

Stosunek fosfolipidów hydratujących do niehydratujących nie jest stały, gdyż zależy od intensywności reakcji przebiegających w nasionach podczas ich sprzętu i magazynowania oraz podczas operacji technologicznych, jakim podlegają w trakcie wydobycia oleju.

Synteza i występowanie fosfolipidów

Synteza fosfolipidów w nasionach rzepaku odbywa się podczas ich rozwoju i dojrzewania równocześnie z syntezą innych lipidów acylowych (Perry i Harwood 1993). Miejscem syntezy fosfolipidów jest retikulum endoplazmatyczne, w którego membranach gromadzą się, a następnie wydzielają w postaci sferycznych ciał olejowych (Clarke i in. 1983, cyt. za Wanner i Theimer), zwanych sferozomami lub kropelkami tłuszczu (Yatsu i Jacks 1972). W komórkach dojrzałych nasion rzepaku kropelki tłuszczu są umieszczone w protoplazmie i posiadają wymiary 0,2–2,5 μm (Murphy i Cummins 1989; Murphy i in. 1991; Tzen i in. 1993; Kühnel i in. 1996). Murphy i Cummins (1989) oraz Tzen i in. (1993) podają, że w nasionach rzepaku najwięcej jest tych kropelek tłuszczu, których średnice są mniejsze od 1 μm . Kropelki tłuszczu mają triacyloglicerolową matrycę, która jest otoczona membraną fosfolipidowo-białkową. Membrana składa się z 1 warstwy fosfolipidów pokrytej niskocząsteczkowym (15 do 26 kDa) białkiem o charakterze zasadowym, zwanym oleozyną (Tzen i Huang 1992). Oleozyna tworzy zewnętrzne elementy membrany, przy czym jej część hydrofobowa osadzona jest w hydrofobowych łańcuchach fosfolipidowych i w triacyloglicerolowej matrycy, a część hydrofilowa wystaje nad powierzchnią warstwy fosfolipidowej. Oleozyna chroni fosfolipidy uniemożliwiając dostęp zewnętrznym fosfolipazom (Tzen i Huang

1992). Hydrofilowe składniki membrany wchodzą w reakcje z cytosolem i stabilizują kropelki tłuszczu chroniąc je przed koalescencją (Tzen i in. 1993).

Kropelki tłuszczowe nasion rzepaku zawierają średnio 94,2% lipidów neutralnych, 3,5% białek, 2,0% fosfolipidów i 0,4% WKT (Tzen i in. 1993). Więcej fosfolipidów posiadają kropelki o mniejszych średnicach (Tzen i in. 1993).

Fosfolipidy rzepaku według Tzen i in. (1993) składają się w 60% z fosfatydylocholiny, w 20% z fosfatydyloseryny, w 14% z fosfatydyloinozytolu i w 6% z fosfatydyloetanoloaminy. W nasionach krajowej odmiany rzepaku podwójnie ulepszanego (Jantar) skład fosfolipidów jest nieco inny: 57% fosfatydylocholiny, 18% fosfatydyloetanoloaminy, 17% fosfatydyloinozytolu, 4% lizofosfatydyloglicerolu, 2,6% lizofosfatydylocholiny i 2,6% kwasu fosfatydowego (Goraj-Moszora i Drozdowski 1987).

Czynniki warunkujące zawartość fosforu w nasionach rzepaku

Czynniki agrotechniczne

Stopień dojrzałości nasion rzepaku nie wpływa ani na ogólną zawartość fosforu, ani na ilość fosforu fitynowego, bowiem stabilna ilość tych związków jest już w końcowej fazie nasion zielonych (Rotkiewicz i in. 1987). Także wpływ odmiany na ogólną zawartość fosforu w nasionach można uznać za nieistotny (Zadernowski i in. 1978; Rotkiewicz i in. 1987; Szymczak i Biernat 1984; Murawa i in. 1996).

Wpływ odmiany na zawartość fosforu fitynowego w nasionach rzepaku ozimego jest według badań Rotkiewicz i in. (1987) oraz Mińkowskiego (1997) duży. W nasionach rzepaku jarego natomiast nie stwierdzono istotnego zróżnicowania w zawartości fityn, określonych dla dwóch różnych odmian (Rotkiewicz i in. 1997).

Zawartość fosforu fosfolipidowego w ekstraktach lipidowych różnych odmian rzepaku i rzepiku jest, według badań Lange i in. (1995), nieistotnie zróżnicowana. Według Szymczaka i Biernata (1984) ekstrakty chloroformowe 6 różnych odmian rzepaku ozimego posiadały zróżnicowaną zawartość fosfolipidów, choć trudno ocenić czy były to różnice istotne.

Nawożenie wywiera raczej niewielki wpływ na zawartość fosforu ogólnego w nasionach rzepaku. Nawożenie azotem nie różnicuje ilości fosforu w nasionach (Wojnowska i in. 1995), fosforem i potasem — zwiększa (Zawartka 1993), a siarką i wapniem obniża (Grzesiuk 1965; Zawartka 1993). Nawożenie magnezem nie wpływa na zawartość fosforu w nasionach rzepaku (Zalewska 1995).

Zasolenie gleby oraz stres wodny były badane tylko w aspekcie wpływu na zawartość związków fosforu w częściach wegetatywnych rzepaku. Nadmierne zasolenie gleby w niewielkim stopniu obniża zawartość fosfolipidów w liściach

rzepaku (Najjine 1995), nie zmienia natomiast ogólnej ilości fosforu (Flasiński i in. 1989). Stres wodny obniża pobieranie fosforu przez rzepak (Gutierrez i in. 1996) i zwiększa aktywność kwaśnej fosfatazy, uczestniczącej m.in. w tworzeniu nieorganicznych fosforanów oraz w dystrybucji związków fosforu w komórce (Flasiński i in. 1989).

Herbicydy zwiększają ogólną zawartość fosforu w nasionach tradycyjnych odmian rzepaku ozimego i jarego (Murawa i Przeździecki 1980), nie wpływają natomiast ani na ogólną zawartość ani na ilość fosforu fitynowego w nasionach odmian podwójnie uszlachetnionych (Murawa i in. 1996; Rotkiewicz i in. 1997).

Czynniki technologiczne

Wyróżnia się dwie grupy czynników technologicznych wpływających na zawartość fosforu w oleju:

- **Czynniki kształtujące jakość nasion od sprzętu do przerobu**

Podczas sprzętu, transportu, suszenia i przechowywania nasiona rzepaku ulegają mikro- i makrouszkodzeniom (Stępniewski i in. 1991; Stępniewski 1995). Najwięcej uszkodzeń (do 26%) powoduje sprzęt kombajnowy (Grochowicz i Szpryngiel 1995; Fornal i in. 1992a, b). Najbardziej podatne na uszkodzenia są nasiona suche (o wilgotności 6%), długo przechowywane (Szwed i Tys 1995a) oraz drobne (o średnicy < 2 mm) (Szwed i Tys 1995b). Według Mińkowskiego (1997) nasiona drobne stanowią 24–78% masy nasion niektórych odmian krajowych.

Suszenie powoduje uszkodzenie 2,1–3,5% nasion, przy czym najczęściej uszkodzeń mają nasiona suszone w cukrowniach (Stępniewski i Szot 1995). Uszkodzone nasiona podatne są na działanie lipaz rodzimych i/lub mikrobiologicznych (Fornal i in. 1992a; Jędrzychowski i Grabska 1992; Bielecka i in. 1992) mogących uwalniać fosfolipidy i konwertować je do form niehydratujących.

Nasiona uszkodzone oraz nasiona stare tracą żywotność, a ich sferozomy ulegają koalescencji. Koalescencja poprzedzona jest degradacją membran pojedynczych sferozomów, które łączą się w duże agregaty, postrzegane w obrazie ultrastrukturalnym jako „nienormalnie” duże krople tłuszczu (Dawidowicz-Grzegorzewska i Podstolski 1992). Uwolnione z membran fosfolipidy rozpuszczają się w oleju.

- **Czynniki technologii przerobu**

Spośród czynników oddziałujących w trakcie technologicznego przerobu nasion, za zwiększające ilość fosfolipidów w oleju oraz promujące tworzenie form niehydratujących, uznaje się:

- podwyższoną wilgotność nasion rozdrabnianych oraz prażonych i ekstrahowanych płatków,
- wysoką temperaturę prażenia i tłoczenia,
- większy stopień uszkodzenia struktur komórkowych podczas płatkowania,
- obecność aktywnej fosfolipazy D.

Wilgotność nasion podczas przerobu pozostaje w ścisłym związku z aktywnością lipaz, w tym fosfolipazy D, katalizującej hydrolizę wiązania estrowego grupy fosforowej i tworzenie kwasu fosfatydowego (List i in. 1992; Przybylski i Eskin 1991; Smiles i in. 1988). Zwiększona wilgotność sprzyja działaniu fosfolipazy D, której akcja rozpoczyna się już w momencie rozdrabniania nasion i ma gwałtowny charakter (List i in. 1992, za Simpson i Nakamura).

Prażenie miazgi nasiennej w krajowym przemyśle olejarskim, mające charakter powolnego i długotrwałego ogrzewania oraz nawilżania (Niewiadomski 1993) sprzyja działaniu fosfolipazy D przez tę część okresu prażenia, w której ten termostabilny enzym (Przybylski i Eskin 1991) pozostaje aktywny.

Temperatura jest czynnikiem destrukcyjnym w stosunku do membran otaczających kropelki tłuszczu. Jej działanie na nasiona powoduje zniszczenie membran i zlewanie się kropelek tłuszczu w duże, nieregularne skupiska (Fornal i in. 1989). Rozbicie membran fosfolipidowo-białkowych uwalnia fosfolipidy, które rozpuszczają się w oleju. Badania wskazują, że zasadniczy wzrost zawartości fosforu w oleju następuje w temperaturze powyżej 80°C (Sawicki i in. 1975; Zajic i in. 1986; Prior i in. 1991).

Stopień uszkodzenia struktur komórkowych, szacowany na około 70% w krajowych warunkach rozdrabniania nasion (Niewiadomski 1983), intensyfikuje procesy enzymatyczne i termiczne.

W nowoczesnych rozwiązaniach technologicznych zamiast kondycjonowania można stosować ekstruzję. Czas przebywania nasion w ekstruderze wynosi 7–20 s. W tym czasie w materiale nasiennym dokonują się wszystkie korzystne dla tłoczenia zmiany, łącznie z inaktywacją enzymów, co pozwala na otrzymanie oleju o niskiej zawartości związków nietrójglicerydowych. Zastosowanie ekstrudera do nasion canola dało olej zawierający 48 ppm fosforu, zamiast 350 ppm — jak w przypadku tradycyjnego prażenia (Williams 1995).

Temperatura tłoczenia zależna jest od temperatury kondycjonowania oraz od ciśnienia roboczego pras ślimakowych. Zastosowanie pras o zwiększonym ciśnieniu prowadzić może do wzrostu temperatury tłoczonego materiału nawet do 160°C, co powoduje zwiększanie zawartości fosfolipidów w oleju (Niewiadomski 1983).

Tłoczenie na zimno nasion surowych, przy zachowaniu temperatury tłoczenia poniżej 45°C, umożliwia uzyskanie oleju o niskiej zawartości fosforu, poniżej 20 ppm, choć wydajność tłoczenia jest wówczas niska (około 65%) (Prior i in. 1991; Rotkiewicz i in. 1995).

Oleje tłoczone zawierają 125–277 ppm fosforu (Niewiadomski 1983; Unger 1990; Babuchowski i Zadernowski 1972).

Ekstrakcja wyczołku sprzyja przechodzeniu fosfolipidów do oleju. Szybkość przechodzenia jest tym większa im bardziej rozcieńczona jest miscela stosowana do ekstrakcji oraz im głębsze jest wydobycie oleju (Katzer 1972; Sawicki i in. 1975; Unger 1990). W końcowej fazie ekstrakcji olej zawiera mniej lipidów

neutralnych, a więcej polarnych (Unger 1990). Ich rozpuszczalność w heksanie jest słabsza niż triacylogliceroli (Unger 1990), stąd mniejsze stężenie w początkowej fazie ekstrakcji, a większe w końcowej.

Oleje ekstrakcyjne zawierają 300–1190 ppm fosforu (Niewiadomski 1983, 1993; Unger 1990).

Izopropanol, rozważany jako alternatywny dla heksanu rozpuszczalnik, daje oleje o mniejszej zawartości fosforu (Lucas i in. 1994), podobnie jak ekstrakcja przy użyciu CO₂ w stanie nadkrytycznym (Fattori i in. 1987).

Destylacja misceli benzynowej powoduje konwersję fosfolipidów hydratujących w niehydratujące oraz powstawanie lizo- i melanofosfatydów (Sawicki i in. 1975; Niewiadomski 1993).

Podczas składowania olejów związki fosforowe ulegają samoistnej hydratacji, po czym wytrącają się i w postaci szlamów opadają na dno zbiorników (Niewiadomski, 1983, 1993). Utrudnia to transport wewnętrzny oleju, zakłóca pracę urządzeń oraz procesy rafinacji i uwodornienia (Niewiadomski 1983, 1993; Smiles i in. 1988; Szmraj 1975; Unger 1990).

Związki fosforowe z oleju usuwa się w 2-stopniowym procesie odśluzowania (odszlamiania). Odśluzowanie wstępne dotyczy najczęściej tylko oleju ekstrakcyjnego i jest wykonywane w ekstraktowni, tuż po oddestylowaniu rozpuszczalnika. Jest to hydratacyjne usuwanie związków fosforowych przy użyciu pary wodnej lub wody (Niewiadomski 1983, 1993; Unger 1990). Olej ekstrakcyjny hydratowany, zmieszany z surowym olejem tłoczeniowym, stanowi olej surowy do rafinacji, który według PN-87/A-86906 może zawierać do 0,02% fosforu. Olej surowy poddawany jest odśluzowaniu końcowemu przy użyciu kwasów. Najczęściej stosowany jest kwas fosforowy, rzadziej cytrynowy (Niewiadomski 1983, 1993; Unger 1990), chociaż możliwe jest stosowanie innych kwasów, np. octowego, szczawiowego i maleinowego (Smiles i in. 1988). Odśluzowane kwasami oleje zawierają 20–35 ppm fosforu (Niewiadomski 1983). Dalsze obniżanie zawartości fosforu następuje podczas odbarwiania i odwaniania. Olej rzepakowy po rafinacji zawiera 2,5–22 ppm fosforu (Niewiadomski 1993). Olejów rafinowanych nie standaryzuje się pod względem zawartości fosforu, choć jego ilość nie powinna przekraczać 5 ppm (Niewiadomski 1993).

Wprowadzane od niedawna odśluzowanie enzymatyczne pozwala na usunięcie fosforu do ilości poniżej 5 ppm (Ziegelitz 1995). Bardzo efektywne jest także odśluzowanie membranowe pozwalające na niemal całkowite (> 99%) usunięcie fosforu (Subramanian i Nakajima 1997).

Literatura

-
- Babuchowski J., Zadernowski R. 1972. Zmiany zawartości związków siarki i fosforu podczas przemysłowego przerobu nasion rzepaku ozimego. *Tłuszcze Jadalne*, 16 (3): 238-247.

- Bielecka M., Biedrzycka E., Biedrzycka El., Śmieszek M. 1992. Wpływ uszkodzeń i wilgotności nasion rzepaku na ich jakość mikrobiologiczną. *Rośliny Oleiste*, XIV: 134-140.
- Bratkowska I., Niewiadomski H. 1977. A study on separation of hydratable and non-hydratable phospholipids in rapeseed oil. *Acta Aliment. Pol.*, 27: 39-48.
- Clarke N. A., Wilkinson M. C., Laidman D. L. 1983. Lipid metabolism in germinating cereals. Chapter 4 in „Lipids in cereals technology”, ed. P. J. Barnes, Academic Press Inc. (London) Ltd.
- Dawidowicz-Grzegorzewska A., Podstolski A. 1992. Age-related changes in the ultrastructure and membrane properties of *Brassica napus* L. Seeds. *Annals of Botany*, 69: 39-46.
- Desphande S. S., Cheryan M. 1984. Effects of PA and divalent cations and their interactions an alpha amylase activity. *J. Food Sci.*, 49: 516-519.
- Drozdowski B. 1996. Lipidy. Rozdział 7 w „Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności”. WNT, Warszawa.
- Erdman J. W. 1979. Oilseeds phytates: nutritional implications. *JAOCS*, 56: 736-739.
- Fattori M., Bulley N. R., Meisen A. 1987. Fatty acid and phosphorus contents of canola seed extracts obtained with supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 35 (5): 739-743.
- Flasiński S., Zamorski R., Kotowska U. 1989. The effect of water and salt stress an the phosporus content and acid phosphatase activity in oilseed rape. *Acta Soc. Bot. Pol.*, 58 (1): 47-57.
- Fornal J., Rotkiewicz D., Giec W., Piskuła M., Kozłowska H. 1989. Denaturation changes in protein structure during the hydrothermal treatment of rapeseed. *Proc. 3rd Symposium on Food Proteins. Reinhardbrunn (GDR)*, May 17-20.
- Fornal J., Sadowska J., Jaroch R., Szot B. 1992a. Wpływ uszkodzeń oraz przechowywania nasion rzepaku na jakość tłuszczu. *Rośliny Oleiste*, XIV: 123-133.
- Fornal J., Winnicki T., Jaroch R. 1992b. Technologiczna przydatność nasion rzepaku. *Rośliny Oleiste*, XIV: 165-173.
- Goraj-Moszora I. E., Drozdowski B. 1987. Composition of phospholipids of double low rapeseed. *Proc. International Rapeseed Congress*, No 6: 1463-1468. Poznań, 11-14 May.
- Grochowicz M., Szpryngiel M. 1995. Adjustment of grain combine harvester assemblies to decrease damage and quantitative losses of rape seeds during one-stage harvest. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, z. 427: 41-44.
- Grzesiuk S., Kulka K. 1981. *Fizjologia i biochemia nasion*. PWRiL, Warszawa.
- Grzesiuk W. 1965. Badania nad wpływem nawożenia siarką na plony i skład chemiczny rzepaku jarego. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie*, 20: 343-355.
- Gutierrez F., Lewado R., Porcelli C. 1996. Note on the effects of winter and spring watterlogging on growth, chemical composition and yield of rapeseed. *Field Crops Research*, 47: 175-179.
- Honke J. 1996. Zmiany fosforanów inozytolu w nasionach roślin strączkowych podczas dojrzewania oraz wybranych procesów technologicznych. *Praca doktorska, Oddział Nauki o Żywności, PAN Olsztyn*.
- Jędrzychowski L., Grabska J. 1992. Wpływ uszkodzeń i wilgotności nasion rzepaku na aktywność enzymów lipolitycznych. *Rośliny Oleiste*, XIV: 141-151.
- Katzer A. 1972. Kinetyka ekstrakcji substancji ubocznych nasion rzepaku. Część III: Fosfolipidy, substancje niezmydlające się, sterole. *Tłuszcz Jadalne*, XVI: 107-118.
- Kühnel B., Holbroock L. A., Moloney M. M., Van Rooijen G. J. H. 1996. Oil bodies of transgenic *Brassica napus* as a source of immobilized β -glucuronidase. *JAOCS*, 73 (11): 1533-1537.
- Lange R., Engst W., Elsner A., Brückner I. 1994. Composition, preparation and properties of rape phospholipids. *Fett. Wis. Technol.*, 5: 169-174.

- List G. R., Mounts T. L., Lanser A. C. 1992. Factors promoting the formation of nonhydratable soybean phosphatides. *JAOCS*, 69 (5): 443-446.
- Lusas E. W., Watkins L. R., Koseoglu S. S., Rhee K. C., Hernandez E., Riaz M. N., Johnson Jr. W. H., Doty S. C. 1994. New izopropanol system shows promise. *INFORM*, 5 (11): 1245-1253.
- Mińkowski K. 1997. Badania nad optymalizacją wybranych metod usuwania łupiny nasion rzepaku. Praca doktorska, SGGW Warszawa.
- Murawa D., Adomas B., Bowszys T. 1996. Jakość nasion podwójnie ulepszonych odmian rzepaku jarego w zależności od stosowanych herbicydów. *Rośliny Oleiste*, XVII: 367-375.
- Murawa D., Przeździecki Z. R. 1980. Wpływ herbicydów Kerbu 50W, Mesoranilu 50 WP i Treflanu EC 2 na skład chemiczny nasion rzepaku ozimego i jarego. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie*, 30: 273-281.
- Murphy D. J., Keen J. N., O'Sullivan J. N., Au D. M. Y., Edwards E-W., Jackson P. J., Cummins I., Gibbons T., Shaw Ch. H., Ryan A. J. 1991. A class of amphipatic proteins associated with lipid storage bodies plants. Possible similarities with animal serum apolipoproteins. *Biochim. Biophys. Acta*, 1088: 86-94.
- Murphy D. J., Cummins I. 1989. Seed oil bodies: isolation, composition and role of oil-body apolipoproteins. *Phytochemistry*, 28 (8): 2063-2069.
- Najine F. 1995. Effect of sodium chloride on the lipids composition of leaves of rape (*B. napus*). *Canad. J. Bot.*, 73 (4): 620-628.
- Niewiadomski H. 1983. *Technologia nasion rzepaku*. PWN, Warszawa.
- Niewiadomski H. 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa.
- Perry H. J., Harwood J. L. 1993. Radiolabelling studies of acyl lipids in developing seeds of *Brassica napus*: use of (1-¹⁴C) acetate precursor. *Phytochem.*, 33: 329-333.
- Prior E. M., Vadke V. S., Sosulski F. W. 1991. Effect on heat treatment on canola press oils. I. Non-triglyceride components. *JAOCS*, 68 (6): 401-406.
- Przybylski B., Eskin N. A. M. 1991. Phospholipid composition of canola oils during the early stages of processing as measured by TLC with flame ionization detector. *JAOCS*, 68 (4): 241-245.
- Rotkiewicz D., Kozłowska H., Zadernowski R., Budzyński W., Horodyski A. 1987. Zmiany zawartości związków fenolowych i fityn podczas rozwoju i dojrzewania nasion rzepaku. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie*, 21: 151-162.
- Rotkiewicz D., Nowak-Polakowska H., Murawa D., Konopka I. 1997. Wpływ herbicydów na zawartość związków antyżywnościowych w nasionach rzepaku jarego ze zbiorów 1995 r. *Rośliny Oleiste* XVIII: 415-420.
- Rotkiewicz D., Konopka I., Sobieski G. 1995. Stabilność olejów rzepakowych tłoczonych i ekstrahowanych na zimno. *Rośliny Oleiste*, XVI: 293-300.
- Sawicki J., Bratkowska I., Niewiadomski H., Zimińska H., Górka A. 1975. The quality of rapeseed commercial lecithin. *Acta Aliment. Pol.*, XXV (3-4): 323-332.
- Singh M., Krikorian A. D. 1982. Inhibition of trypsin activity in vitro by phytate. *J. Agric. Food Chem.*, 30: 799-800.
- Smiles J., Kakuda Y., Mac Donald B. 1988. Effect of degumming reagents on the recovery and nature of lecithins from crude canola, soybean and sunflower oils. *JAOCS*; 65 (7): 1151-1155.
- Stępniewski A. 1995. Changes in the material quality in post-harvest processing of rape seeds. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, z. 427: 71-75.
- Stępniewski A., Szot B. 1995. Improving material quality through changes in the system of seed purchasing. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, z. 427: 77-82.

- Stępniewski A., Szot B., Kusshwaha R. L. 1991. Decreasing the quality of rapeseed during postharvest handling. Proc. of the GCIRC Congress, Canada, 1267-1271.
- Subramanian R., Nakajima M. 1997. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. JAOCS, 74: 971-975.
- Szemraj H. 1975. Wpływ przechowywania oleju rzepakowego na przebieg rafinacji. Tłuszcze Jadalne; 19 (2): 65-67.
- Szwed G., Tys J. 1995a. Susceptibility of rape seeds to dynamic damages depending on moisture and storage time. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., z. 427: 87-90.
- Szwed G., Tys J. 1995b. Resistance of rape seeds to the impact of dynamic forces. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., z. 427: 83-86.
- Szymczak J., Biernat J. 1984. Skład chemiczny nasion uprawianych w Polsce odmian rzepaku. Bromat. Chem. Toksykol., 17 (4): 283-286.
- Thompson L. U. 1986. Phytic acid: a factor influencing starch digestibility and blood glucose response. In „Phytic Acid, Chemistry and Applications”, ed. E. Graf. Minneapolis Pillatus Press: 173-194.
- Thompson L. U. 1990. Phytates in canola/rapeseed. Chapter 10 in „Canola and rapeseed” Ed. F. Shahidi, published by Van Nostrand Reinhold, New York.
- Thompson L. U., Serraino M. R. 1985. Effect of germination on protein, fat, and PA concentration of rapeseed. J. Food Sci., 50: 1200.
- Tzen J. T. C., Lie G. C., Huang A. H. C. 1992. Characterization of charged components and their topology on the surface of plant seed oil bodies. J. Biol. Chem., 267 (22): 15626-15624
- Tzen J. T. C., Huang A. H. C. 1992. Surface structure and properties of plant seed oil bodies. J. Cell Biol., 117 (2): 327-335.
- Tzen J. T. C., Cao Y., Laurent P., Ratnayake C., Huang A. H. C. 1993. Lipids, proteins and structure of seed oil bodies from diverse species. Plant Physiol., 101: 267-276.
- Unger E. H. 1990. Commercial processing of canola and rapeseed crushing and oil extraction. Chapter 14 in „Canola and Rapeseed” Ed. F. Shaidi, published by Van Nostrand Reinhold, New York.
- Von Zajic J., Bares M., Volhejn E., Cmolik I. 1986. Über den Einfluß der Klimatisierung auf den Gehalt an Phospholipiden im gepreßten Rapsamenöl. Fette Seifen Anstrichmittel, 88 (2): 67-69.
- Williams M. A. 1995. Extrusion preparation for oil extraction. INFORM, 6: 289-293.
- Wojnowska T., Sienkiewicz S., Wojtas A. 1995. Wpływ wzrastających dawek azotu na plon i skład chemiczny nasion rzepaku ozimego. Rośliny Oleiste, XVI: 181-187.
- Yatsu L. Y., Jacks T. L. 1972. Spherosome membranes. Half unit membranes. Plant Physiol., 49: 937-943.
- Yiu S. H., Altosaar I., Fulcher R. G. 1983. The effect of commercial processing on the structure and microchemical organization of rapeseed. Food Microstruct., 1: 135-143.
- Zadernowski R., Nowak H., Babuchowski K. 1978. Skład chemiczny nasion rzepaku nisko (sinus) i zeroerukowego (K-2040). Zesz. Nauk. ART w Olsztynie, 13: 163-173.
- Zalewska M. 1995. Wpływ nawożenia potasem i magnezem na składniki chemiczne roślin. Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricultura, 61: 167-175.
- Zawartka L. 1993. Wpływ polifosforanu potasu stosowanego corocznie i na zapas na plon i skład chemiczny rzepaku i jęczmienia w dwuletnim doświadczeniu nawozowym. Acta Acad. Agricult. Tech. Olst. Agricultura, 56: 138-152.
- Ziegelitz R. 1995. Lecithin processing possibilities. INFORM, 6: 1224-1230.