

Teresa Piatek, Małgorzata Jerzewska, Jan Węgrowski, Artur Katzer  
Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie

## Obserwacje procesów przemysłowej rafinacji oleju z nasion rzepiku potrójnie ulepszanego

### Observation of triple low *Brassica campestris* rapeseed oil refining processes on industrial scale

Przedstawiono charakterystykę oleju tłoczonego i ekstrakcyjnego z kanadyjskich nasion rzepiku potrójnie ulepszanego, przetwarzanych po raz pierwszy w kraju w skali przemysłowej. Scharakteryzowano również olej po kolejnych procesach rafinacyjnych: odszlamowania i odkwaszania, odbarwiania oraz odwaniania. Z wyjątkiem niższej zawartości barwników, przede wszystkim chlorofilowych, wskaźniki jakościowe oleju z nasion rzepiku potrójnie ulepszanego nie odróżniały się od wskaźników oleju uzyskiwanego z rzepaków dwuzerowych w zakładzie stosującym typowe procesy wydobywania oleju i jego rafinacji. Oleje z nasion rzepiku łatwo poddawały się procesom rafinacyjnym.

Characteristics of pressed and extracted Canadian triple low *Brassica campestris* rapeseed oil processed first time in Poland on industrial scale were presented. Also oils after subsequent processing step: degumming and neutralization, bleaching, deodorization were characterized. Quality parameters of *Brassica campestris* triple low rapeseed oil did not differ from characteristics of double zero rapeseed oils, obtained in commercial factory equipped with typical refining line. Colours content, especially chlorophylls, was the only parameter differentiating both types of oils. Triple low Canadian oil were easy to refining processes.

## Wstęp

W ubiegłym roku jeden z zakładów przemysłu tłuszczowego zakupił za pośrednictwem Centrali Handlu Zagranicznego „Rolimpex” partię 2500 t kanadyjskich nasion rzepiku żółtego, potrójnie ulepszanego, tzn. charakteryzującego się:

- obniżoną do około 0,5% zawartością kwasu erukowego,
- zmniejszoną ilością glukozyolanów, wynoszącą nie więcej niż 30  $\mu\text{moli/g}$  suchej masy beztłuszczowej,
- inną budową i zabarwieniem łuski (okrywy nasiennej).

Z nasion tych otrzymano olej na drodze tłoczenia i ekstrakcji, a uzyskany olej surowy został poddany typowym procesom rafinacji. Surowiec ten przetwarzany był w kraju w skali przemysłowej po raz pierwszy.

Celem pracy było określenie cech jakościowych uzyskanego oleju surowego oraz scharakteryzowanie go po kolejnych etapach rafinacji.

## Material i metody

---

W zakładzie produkcyjnym, w którym prowadzono obserwacje, proces pozyskiwania oleju oraz jego rafinacji przebiega w sposób ciągły, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Oleje po poszczególnych procesach technologicznych pobierano bezpośrednio po procesie, z zaznaczonych punktów linii technologicznej.

Próbki olejów: tłoczonych, ekstrakcyjnych, hydratowanych oraz odszlamowanych i odkwaszonych pobierano 3-krotnie (co 8 h), natomiast próbki olejów odbarwionych oraz odwonionych — 4-krotnie (co 6 h).

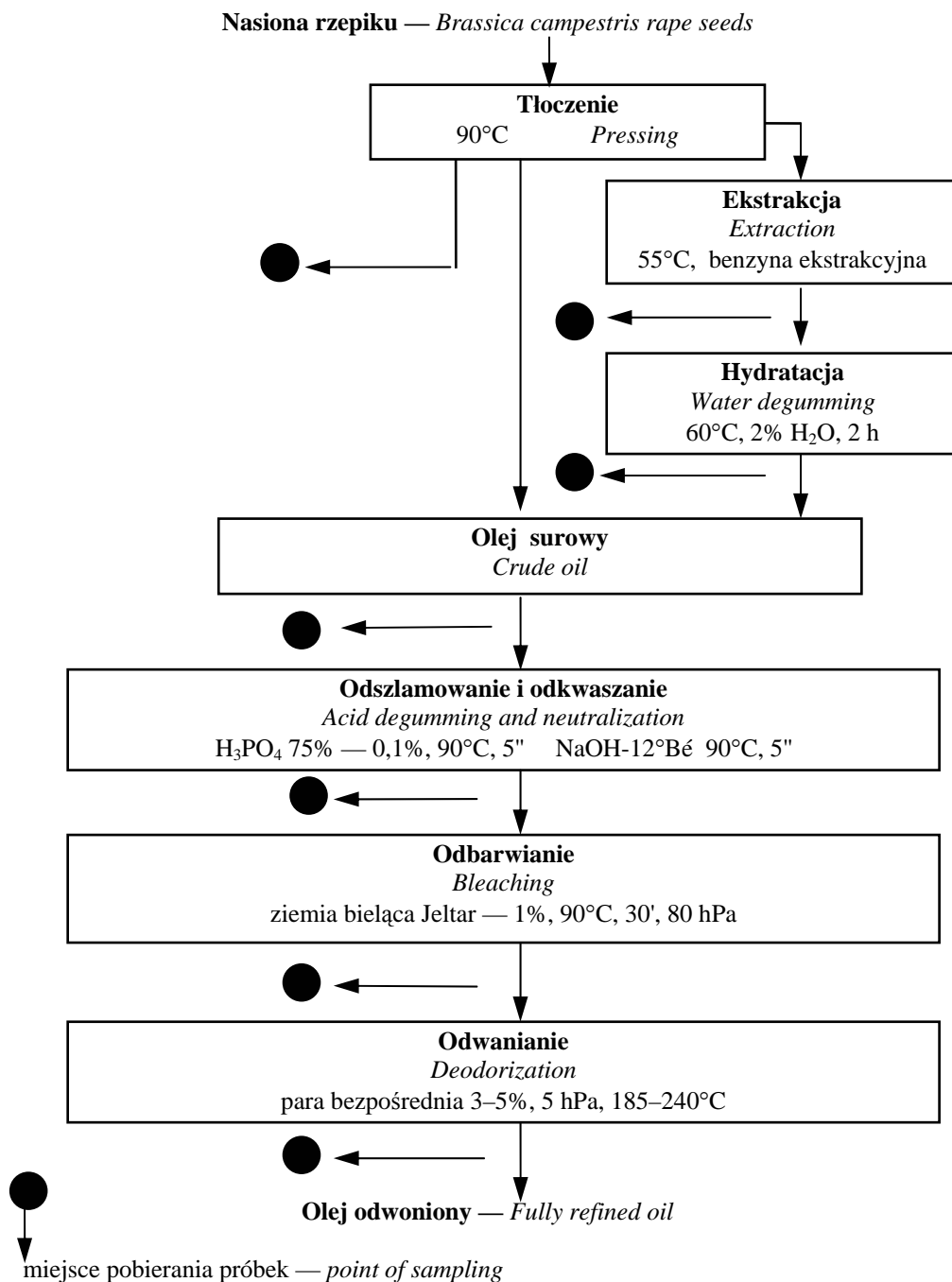
Wskaźniki jakościowe olejów oznaczano zgodnie z następującymi metodami:

- zawartość wolnych kwasów tłuszczowych — wg ISO 660:1983,
- zawartość fosfolipidów w przeliczeniu na fosfor — wg PN-88/A-86930,
- zawartość tokoferoli — metodą HPLC wg ISO/DIS 9936,
- zawartość steroli — metodą GLC wg ISO 6799:1991,
- zawartość żelaza i miedzi — metodą spektroskopowej emisji atomowej w aparacie J. Y. 138 Ultrace (Jobin Yvon Instruments S.A.),
- barwa ogólna — wg PN-96/A-86934,
- skład kwasów tłuszczowych — metodą GLC wg ISO 5508:1990,
- zawartość izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w olejach rafinowanych — metodą GLC wg ISO/DIS 15304:1994,
- liczba nadtlenkowa — wg ISO 3960:1977,
- liczba anizydynowa — wg PN-93/A-86926,
- stabilność oksydacyjna — metodą konduktometryczną w aparacie Rancimat 679 wg ISO 6886:1996.

## Wyniki

---

Charakterystykę surowca do procesów rafinacyjnych oraz oleju po kolejnych procesach przedstawiono w tabelach 1–4.



Rys. 1. Schemat technologiczny wydobywania oleju i jego rafinacji w sposób ciągły

Tabela 1

Charakterystyka surowców do procesów rafinacyjnych  
*Characteristics of oils designed for refining processes*

Wskaźniki jakościowe <i>Quality parameters</i>	Rodzaj oleju — <i>Oil sample:</i>		
	tłoczony <i>pressed</i>	ekstrakcyjny <i>extracted</i>	hydratowany <i>water degummed</i>
Liczba kwasowa [mg KOH/g] — <i>Acid value</i>	1,92 ± 0,1	2,62 ± 0,04	2,35 ± 0,04
Zawartość fosforu [mg/kg] <i>Phosphorus content</i>	308 ± 5,5	602 ± 8,5	251 ± 4
Zawartość tokoferoli [mg/kg] <i>Tocopherols content</i>	538 ± 14	623 ± 10	603 ± 10
Zawartość steroli [mg/kg] — <i>Sterols content</i>	745 ± 20	841 ± 17	821 ± 13
Barwa ogólna — <i>Total colour</i>	710 ± 16	734 ± 24	799 ± 12
$A_{1\text{cm}}^{1:10}$ przy $\lambda = 442 \text{ nm}$	0,580 ± 0,01	0,614 ± 0,02	0,647 ± 0,02
$A_{1\text{cm}}^{1:1}$ przy $\lambda = 668 \text{ nm}$	0,130 ± 0,01	0,120 ± 0,004	0,152 ± 0,009
Zawartość żelaza [mg/kg] — <i>Iron content</i>	2,85	3,55	10,7
Zawartość miedzi [mg/kg] — <i>Copper content</i>	0,02	0,02	0,10
Liczba nadtlenkowa, milirównoważniki aktywnego tlenu/kg <i>Peroxide value, milieq. of active oxygen/kg</i>	2,96 ± 0,08	3,32 ± 0,10	3,64 ± 0,04
Liczba anizydynowa — <i>Anisidine value</i>	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,06	2,2 ± 0,03
Stabilność oksydacyjna, Rancimat, czas indukcji w 120°C, h <i>Oxidative stability, Rancimat, induction time at 120 °C, h</i>	7,02 ± 0,08	14,7 ± 0,5	6,01 ± 0,17

Dane liczbowe w tabeli przedstawiają średnie wartości wskaźników jakościowych ± SE  
*Data in table determine means ± SE*

Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, fosfolipidów, tokoferoli oraz steroli w badanych próbkach olejów tłoczonego i ekstrakcyjnego nie różni się od zawartości tych związków stwierdzanych w olejach rzepakowych podwójnie ulepszonych, otrzymywanych w warunkach przemysłowych (Diosady 1984, Pokorny i in. 1987, Warner 1989, Węgrowski i in. 1990, Prior i in. 1991, Grimaldi i Esteves 1995). Statystycznie istotne różnice ( $\alpha = 0,05$ ) w zawartości fosfolipidów, tokoferoli oraz steroli w olejach tłoczonym i ekstrakcyjnym wynikają z bardziej efektywnego ich wydobycia na drodze ekstrakcji niż tłoczenia. Z wyższą zawartością tych związków w oleju ekstrakcyjnym, o których wiadomo, że wykazują działanie przeciwutleniające (tokoferole, sterole, fosfatydyloetanolamina) lub

wspomagające działanie naturalnych antyoksydantów (generalnie fosfolipidy wobec tokoferoli), związana jest z kolei wyższa stabilność oksydacyjna tego oleju w stosunku do oleju tłoczonego.

Tabela 2

Charakterystyka olejów po procesach rafinacyjnych

*Characteristics of oils after refining processes*

Wskaźniki jakościowe <i>Quality parameters</i>	Rodzaj oleju — <i>Oil sample</i>			
	surowy <i>crude</i>	odszlamowany i odkwaszony <i>acid degummed and neutralized</i>	odbarwiony <i>bleached</i>	odwoniony <i>deodorized</i>
Liczba kwasowa [mg KOH/g] <i>Acid value</i>	2,28 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,14 ± 0,008	0,12 ± 0,006
Zawartość fosforu [mg/kg] <i>Phosphorus content</i>	298 ± 8	16 ± 2,5	9 ± 1,5	7 ± 1,0
Zawartość tokoferoli [mg/kg] <i>Tocopherols content</i>	582 ± 15	533 ± 15	484 ± 10	370 ± 18
Zawartość steroli [mg/kg] <i>Sterols content</i>	7940 ± 100	7530 ± 170	7280 ± 80	6850 ± 90
Barwa ogólna — <i>Total colour</i>	770 ± 24	611 ± 36	17 ± 1,7	6 ± 1
$A_{1\text{cm}}^{1:10}$ przy $\lambda = 442$	0,612 ± 0,01	0,507 ± 0,03	0,014 ± 0,02	0,004 ± 0,001
$A_{1\text{cm}}^{1:1}$ przy $\lambda = 668$	0,165 ± 0,01	0,104 ± 0,005	0,003 ± 0,0005	0,002 ± 0,0005
Zawartość żelaza [mg/kg] <i>Iron content</i>	6,34	–	–	0,20
Zawartość miedzi [mg/kg] <i>Copper content</i>	0,02	–	–	0,01
Liczba nadtlenkowa milirównoważ- niki aktywnego tlenu/kg <i>Peroxide value, milieq.of active oxygen/kg</i>	3,71 ± 0,10	5,64 ± 0,18	0,25 ± 0,02	0,50 ± 0,19
Liczba anizydynowa <i>Anisidine value</i>	2,2 ± 0,03	3,0 ± 0,03	3,2 ± 0,04	2,3 ± 0,07
Stabilność oksydacyjna, Rancimat, czas indukcji w 120°C, h <i>Oxidative stability, Rancimat, induction time at 120°C, h</i>	6,71 ± 0,17	4,23 ± 0,10	4,06 ± 0,13	4,97 ± 0,02

Dane liczbowe w tabeli przedstawiają średnie wartości wskaźników jakościowych ± SE  
*Data in table determine means ± SE*

Tabela 3

Skład kwasów tłuszczowych badanych olejów, % (średnia  $\pm$  SE)  
*Fatty acid composition in oil samples, % (means  $\pm$  SE)*

Kwasy tłuszczowe <i>Fatty acids</i>	Próbki wszystkich olejów, z wyjątkiem odwonionego <i>Samples of all kinds of oil apart from deodorized one</i>	Olej odwoniony <i>Deodorized oil</i>
C14:0	0,1 $\pm$ 0,00	0,1 $\pm$ 0,00
C16:0	3,9 $\pm$ 0,02	3,9 $\pm$ 0,01
C16:1	0,2 $\pm$ 0,00	0,2 $\pm$ 0,00
C17:0	0,1 $\pm$ 0,00	0,1 $\pm$ 0,00
C17:1	0,1 $\pm$ 0,00	0,1 $\pm$ 0,00
C18:0	1,5 $\pm$ 0,02	1,5 $\pm$ 0,00
C18:1 c 9	55,3 $\pm$ 0,2	55,5 $\pm$ 0,1
C18:1 c11	3,0 $\pm$ 0,04	2,8 $\pm$ 0,00
C18:2 suma trans	0,00	0,1 $\pm$ 0,00
C18:2 cis, cis	21,9 $\pm$ 0,1	21,7 $\pm$ 0,1
C18:3 suma trans	0,00	0,6 $\pm$ 0,02
C18:3 cis, cis, cis	10,9 $\pm$ 0,02	10,4 $\pm$ 0,06
C20:0	0,5 $\pm$ 0,00	0,5 $\pm$ 0,00
C20:1	1,2 $\pm$ 0,02	1,2 $\pm$ 0,00
C22:0	0,2 $\pm$ 0,01	0,2 $\pm$ 0,00
C22:1	0,5 $\pm$ 0,01	0,5 $\pm$ 0,0
C24:0	0,1 $\pm$ 0,00	0,1 $\pm$ 0,00
C24:1	0,2 $\pm$ 0,00	0,2 $\pm$ 0,00

Badane oleje tłoczony i ekstrakcyjny charakteryzowały się barwą ogólną wynoszącą odpowiednio 710 oraz 734, a więc były znacznie jaśniejsze niż oleje z nasion rzepaku podwójnie ulepszonego. W przeprowadzonych w latach 1989–91 w IPMiT badaniach około 100 próbek olejów tłoczonych i ekstrakcyjnych, pobranych w zakładach przemysłu tłuszczowego, stwierdzono barwę ogólną w zakresie 1240–1980. Niewiadomski (1984) podaje, że oleje z nasion rzepaku zawierają znacznie więcej barwników chlorofilowych niż oleje z nasion rzepiku. Z porównania wartości absorbancji wykazywanej przy długości fali  $\lambda = 668$  nm

przez oleje z nasion kanadyjskich i ww. oleje rzepakowe wynika, że zawartość barwników chlorofilowych w olejach z rzepiku jest około 5-krotnie niższa. Na niższą barwę ogólną wpływa również niewątpliwie fakt, iż badany olej pochodził z nasion o jasno zabarwionej łusce.

Pierwszym zabiegiem oczyszczającym w dziale surowcowym zakładów tłuszczowych jest hydratacja olejów ekstrakcyjnych (rys. 1). Proces ten spowodował obniżenie zawartości fosfolipidów o 58%. Średnia zawartość fosforu w oleju hydratowanym pozostawała na poziomie 250 mg/kg, a więc była wyższa od uzyskiwanej przeciętnie ilości tego pierwiastka w olejach z rzepaków dwuzerowych po procesie hydratacji. W prowadzonych w IPMiT w latach 1990–1994 badaniach nad procesem hydratacji i odszlamowania olejów rzepakowych (około 80 prób) uzyskiwano stopień usunięcia fosfolipidów rzędu 75% oraz zawartość fosforu w oleju hydratowanym w granicach 90–150 mg/kg. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić na podstawie wyników badania oleju pochodzącego z jednej partii nasion, czy fakt wyższej zawartości fosforu w oleju hydratowanym związany jest z mniejszą podatnością nowego surowca na parametry procesu hydratacji.

Surowcem dla działu rafinerii zakładów tłuszczowych jest tzw. olej surowy. Wartości wskaźników jakościowych tego oleju wynikają z faktu, iż stanowi on mieszaninę oleju tłoczonego i ekstrakcyjnego w proporcji wynoszącej w przybliżeniu 3:1. Stosunkowo wysoka zawartość fosforu w oleju surowym, równa 298 mg/kg (tab. 2), w wyniku przeprowadzenia procesu odszlamowania i odkwaszania obniżyła się aż o 95%. Wskaźniki jakościowe charakteryzujące olej po procesach: odszlamowania i odkwaszania, odbarwiania oraz odwaniania nie różnią się od wskaźników jakościowych charakteryzujących oleje rzepakowe podwójnie ulepszone po kolejnych procesach rafinacyjnych, z wyjątkiem barwy, która w przypadku wszystkich próbek oleju z nasion rzepiku była 3–4-krotnie niższa.

Skład kwasów tłuszczowych oleju: tłoczonego, ekstrakcyjnego, hydratowanego, surowego, odszlamowanego i odkwaszonego oraz odbarwionego był praktycznie stały (tab. 3). Różnice wystąpiły w oleju odwonionym, w którym stwierdzono niewielkie ilości izomerów trans, a mianowicie: izomery kwasu linolenowego w ilości 0,3% oraz kwasu linolowego na poziomie 0,1%. Obecność izomerów geometrycznych nienasyconych kwasów tłuszczowych stwierdzana jest we wszystkich olejach poddawanych procesowi dezodoryzacji, a ich ilość zależy od parametrów tego procesu (Wolff 1992, Smouse 1995, Bertoli i in. 1996).

Skład tokoferoli i steroli oleju z nasion rzepiku przedstawiony w tabeli 4 nie zmieniał się w toku poszczególnych procesów rafinacyjnych.

Tabela 4

Skład tokoferoli i steroli w oleju rafinowanym  
*Tocopherol and sterol composition in fully refined oil*

Wyszczególnienie — <i>Item</i>	Zawartość, % — <i>Contents</i>
Rodzaje tokoferoli — <i>tocopherols</i>	
$\alpha$ -tokoferol	$57 \pm 3$
$\gamma$ -tokoferol	$40 \pm 1$
Rodzaje steroli — <i>sterols</i>	
$\beta$ -sitosterol	53
campesterol	32
brassicasterol	12
$\Delta$ -5-avenasterol	3

## Literatura

- Bertoli C. i in. 1996. Formation of trans fatty acids during deodorization of low erucic rapeseed oil. Poster presented during the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istambuł, 6-10.10.1996.
- Diosady L. L. 1984. Scale-up of canola oil degumming. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1366-1369.
- Grimaldi R., Esteves W. 1995. Comparison of different canola seed processing method. *Inform*, 6: 528.
- Niewiadomski H. 1984. Surowce tłuszczowe. WNT, Warszawa, 97-98.
- Pokorny J. i in. 1987. Comparison of crude oils from double zero and zero erucic rapeseed produced by pressing and by extraction. *Proceedings of the 7-th International Rapeseed Oil Congress*, Poznań, Poland, 11-14.05, 1298-1303.
- Prior E. i in. 1991. Effect of heat treatments on canola press oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68: 401-411.
- Smouse T. H. 1995. Factors affecting oil quality and stability. W: *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*.
- Warner K. i in. 1989. Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66: 558-563.
- Węgrowski i in.: 1989-1993. Dokumentacje prac badawczych IPMiT obejmujących technologię hydratacji i głębokiego odszlamowania oleju rzepakowego.
- Wolff R. 1992. Trans-polyunsaturated fatty acids in French edible rapeseed and soybean oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 106-110.