

Danuta Murawa, Kazimierz Warmiński

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Ochrony Powietrza i Toksykologii Środowiska

Zróżnicowana ochrona rzepaku jarego a skład i stabilność oksydacyjna oleju

The effects of varied protection of spring rape on the composition and oxidative stability of rapeseed oil

Słowa kluczowe: rzepak jary, ochrona roślin, jakość oleju, tokoferole, kwasy tłuszczowe, barwa oleju, utlenianie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu zróżnicowanej ochrony rzepaku jarego przed agrofagami na skład chemiczny i stabilność oksydacyjną oleju. Materiałem badawczym były nasiona rzepaku jarego pozyskane z trzyletniego doświadczenia polowego. Czynniki doświadczenia były: zróżnicowana ochrona roślin oraz odmiany. Do ochrony zastosowano w różnych kombinacjach następujące preparaty: Decis 2,5 EC, Ronilan 500 SC, Butisan 400 SC i Roundup Ultra 360 SL. W oleju wyekstrahowanym z nasion oznaczono skład kwasów tłuszczowych, zawartość tokoferoli, chlorofilu i karotenoidów, liczby – nadtlenkową LOO i anizydynową LA świeżego oleju oraz zmiany ich wartości w trakcie przechowywania w warunkach modelowych.

Badania wykazały nieznaczny wpływ zastosowanej ochrony rzepaku na profil kwasów tłuszczowych, zawartość tokoferoli w oleju oraz początkowe wartości LA i LOO. Natomiast zaniechanie ochrony przed szkodnikami rzepaku wysoce istotnie wpłynęło na barwę i stabilność oksydacyjną oleju. Wysoki poziom chlorofilu w oleju obu odmian uzyskanych z obiektów niechronionych przed szkodnikami można tłumaczyć uszkodzeniami organów generatywnych, zwłaszcza przez słodyszka rzepakowego, co w konsekwencji doprowadziło do nierównomiernego dojrzewania nasion.

Key words: spring rape, plant protection, oil quality, tocopherols, fatty acids, oil colour, oxidation

The objective of the present study was to determine the effects of varied protection of spring rape on the composition and oxidative stability of rapeseed oil. The experimental material comprised spring rape seeds obtained from a three-year field experiment (1999–2001). Experimental factors were varied plant protection (7 treatments) and cultivars (Star and Margo). The following formulas were applied for plant protection in various combinations: Decis 2,5 EC, Ronilan 500 SC, Butisan 400 SC and Roundup Ultra 360 SL. Fatty acid composition, concentrations of tocopherols, chlorophylls and carotenoids (oil colour), peroxide value PV and anisidine value AnV of fresh oil, and changes in their levels during storage under model conditions (oxidative stability) were determined in oil extracted from rapeseeds.

The results obtained showed that the method of spring rape protection had an insignificant effect on fatty acid composition, tocopherol content of oil and initial levels of AnV and PV. The lack of protection against pests had a highly significant effect on the colour and oxidative stability of oil. Oil colour was affected by the experimental factors to the greatest degree. The high chlorophyll level in oil from rape seeds obtained from unprotected treatments may be related to generative organ damage caused primarily by pollen beetle (*Meligethes aeneus* F.), which resulted in non-uniform seed ripening.

It may be concluded that in order to determine the effects of agricultural practices on rapeseed quality it is necessary not only to analyze the chemical composition of seeds, but also to estimate the oxidative stability of oil in storage tests.

Wstęp

Jakość olejów roślinnych jest determinowana zarówno przez ich skład chemiczny, jak i związane z nim stabilność oksydacyjną oraz cechy sensoryczne (Ackman 1990; Hawrysh 1990; Anderson, Lingnert 1998; Koski i in. 2002). W nasionach występują sferosomy przechowujące tłuszcz zapasowy, który składa się niemal wyłącznie z triacylogliceroli (Rotkiewicz, Konopka 2000). W wyniku uszkodzeń nasion w trakcie zbioru, transportu, przechowywania oraz procesów technologicznych do olejów roślinnych dostaje się szereg innych związków, głównie: fosfolipidów, glikolipidów, steroli, tokoferoli, barwników karotenoidowych i chlorofilowych, polifenoli, wosków, składników mineralnych (Unger 1990; Fornal i in. 1992; Markiewicz i in. 1995; Rotkiewicz i in. 1995; Rotkiewicz, Konopka 2000; Tys i in. 2002). Największe ich ilości występują w olejach tłoczonych, a najmniejsze w rafinowanych, bowiem proces rafinacji zapewnia znaczne ich usunięcie (Krygier i in. 1995; Płatek, Krygier 1998).

Tokoferole są syntetyzowane jedynie przez rośliny i mikroorganizmy fotosyntetyzujące (Hofius, Sonnewald 2003). Spośród znanych tokoferoli, homolog α występuje w największej ilości w tkankach zielonych zabezpieczając aparat fotosyntetyczny przed utlenieniem, natomiast γ -tokoferol przede wszystkim w nasionach i jest czynnikiem antyoksydacyjnym nienasyconych kwasów tłuszczowych (Munné-Bosch, Alegre 2002). Poszczególne homologiczne tokoferole różnią się efektywnością witaminową i przeciwutleniającą. Najskuteczniejszymi przeciwutleniaczami są γ - i δ -tokoferol, natomiast największą aktywnością biologiczną charakteryzuje się α -tokoferol (Małecka 1995, Kączkowski 1996).

O ile tokoferole działają antyoksydacyjnie, o tyle barwniki chlorofilowe pogarszają proces utleniania oleju, pogarszając przy tym jego jakość (Hawrysh 1990). Zawartość poszczególnych barwników chlorofilowych w nasionach rzepaku jest ściśle związana z ich dojrzałością, przy czym w nasionach niedojrzałych ich zawartość jest kilkaset razy wyższa aniżeli w nasionach w pełni dojrzałych (Rotkiewicz i in. 2002).

Jakość oleju oceniana jedynie na podstawie pierwotnego składu chemicznego nie oddaje w pełni jego wartości żywieniowej. Niezwykle ważne, ze zdrowotnego punktu widzenia, jest także występowanie produktów przemian oksydacyjnych lipidów (Ziemiański, Budzyńska-Topolowska 1991). Produkty te wpływają na przyspieszenie procesów starzenia się organizmu człowieka oraz zwiększają ryzyko wystąpienia chorób układu krążenia i nowotworów (Kubow 1990). Składową jakości tłuszczów spożywczych, obok aktualnego stopnia oksydacji (LOO, LA),

jest także tempo zmian tych wskaźników w czasie, decydujące o ich stabilności (trwałości) (Hawrysh 1990; Rotkiewicz i in. 1995; Koski i in. 2002). Na szybkość utleniania tłuszczów wpływa szereg czynników, wśród których można wymienić: temperaturę, stężenie tlenu, występowanie prooksydantów (barwników chlorofilowych i niektórych metali, np. miedzi) oraz antyoksydantów (tokoferoli, związków fenolowych i in.), a także rodzaj i natężenie oświetlenia (Hawrysh 1990; Anderson, Lingnert 1998; Rotkiewicz i in. 2002).

Z powyższych rozważań wynika, że oprócz badania stopnia oksydacji świeżo wydobytych olejów z nasion oraz analizy ich składu chemicznego (profilu kwasów tłuszczowych, zawartości barwników i tokoferoli), niezwykle istotne jest prowadzenie testów przechowalniczych określających ich stabilność oksydacyjną.

Z tych względów uznano te cechy za podstawowe wyróżniki jakościowe oleju badanych odmian rzepaku jarego uprawianego w zróżnicowanych warunkach ochrony roślin.

Material i metody

Materiałem badawczym był olej z nasion rzepaku jarego pozyskanych ze ściśłego doświadczenia polowego. Eksperyment założono w ZPD Bałcyny koło Ostródy, w cyklu trzyletnim (1999–2001), na glebie płowej typowej, wytworzonej z gliny lekkiej pylastej. Badano dwa czynniki stałe: odmiany (populacyjną Star i mieszańcową Margo) oraz zróżnicowaną ochronę roślin (tab. 1). Obiekty doświadczenia rozmieszczono w trzech powtórzeniach, w układzie losowanych podbloków (split-plot).

Sezon wegetacyjny 1999 charakteryzował się korzystnymi warunkami meteorologicznymi dla rozwoju rzepaku jarego, natomiast lata 2000 i 2001 cechowało nierównomierne rozłożenie opadów i posucha w okresie największego zapotrzebowania na wodę. Szczegółowy opis eksperymentu polowego i warunków meteorologicznych panujących w okresie badań (1999–2001) został opisany w pracy Murawy i Warmińskiego (2004).

W oleju wydobytym z nasion rzepaku metodą ekstrakcyjną Soxhleta oznaczano:

- skład kwasów tłuszczowych oleju — metodą chromatografii gazowej zgodnie z PN-EN ISO 5508:1996 oraz PN-ISO 5509:1996;
- zawartość tokoferoli — techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) wg Chase i in. (1994); zawartość równoważnika α -tokoferolu α -TE (witaminy E) wyliczano ze wzoru wg *Dietary Reference...* (2000):

$$\alpha\text{-TE} = 1 \cdot \alpha\text{-toc} + 0,5 \cdot \beta\text{-toc} + 0,1 \cdot \gamma\text{-toc} + 0,03 \cdot \delta\text{-toc} [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gdzie:

α -toc, β -toc, γ -toc, δ -toc — zawartość w oleju: α -, β - γ - i δ -tokoferolu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$];

- barwę oleju — zgodnie z PN-A-86934:1995, stosując do pomiarów absorbancji spektrofotometr Unicam UV/VIS UV2;
- stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego.

Tabela 1

Schemat zastosowanych środków ochrony roślin — *Scheme of plant protection agents application*

Obiekt <i>Object</i>	Substancja biologicznie czynna <i>Active ingredient</i>	Dawka preparatu <i>Dose of agent</i> [dm ³ ·ha ⁻¹]	Termin stosowania** <i>Time of application**</i>
Kontrolny – <i>Control</i>	—	—	—
PM * + Decis 2,5 EC	deltamethrin	0,2	B C
Roundup Ultra 360 SL + Decis 2,5 EC	glyphosate deltamethrin	3,0 0,2	E C
Butisan 400 SC + Decis 2,5 EC	metazachlor deltamethrin	3,0 0,2	A C
Butisan 400 SC + Ronilan 500 SC	metazachlor vinclozolin	3,0 1,2	A D
Butisan 400 SC + Decis 2,5 EC + Ronilan 500 SC	metazachlor deltamethrin vinclozolin	3,0 0,2 1,2	A C D
Decis 2,5 EC + Ronilan 500 SC	deltamethrin vinclozolin	0,2 1,2	C D

* Pielęgnacja mechaniczna — *Mechanical weed control*

** A — 1–2 dni po zasiewie — *1–2 days after sowing*

B — 30 dni od początku wschodów — *30 days from germination*

C — faza pąkowania (3 opryski) — *budding stage (3 applications)*

D — faza 4–8 łuszczyń — *4–8 siliques stage*

E — przed zbiorem — *before harvest*

Do badania oksydacyjnej stabilności oleju zastosowano test termostatowy, który według Rutkowskiego i Krygiera (1979) daje wyniki wysoko skorelowane z powszechnie stosowanym przechowywaniem w temperaturze pokojowej. Próbki olejów o masie 100 g umieszczano w suszarce (typ KC-100/200) w temp. 60°C, w krystalizatorach o pojemności 400 ml. Podczas trwania testu termostatowego w pobieranych okresowo (0, 28, 56, 84, 112, 140 i 168 godz.) próbkach oleju oznaczano:

- liczbę nadtlenu (LOO) — zgodnie z PN-ISO 3960:1996,
- liczbę anizydynową (LA) — zgodnie z PN-93/A-86926,

oraz wyliczano wskaźnik TOTOX wg PN-93/A-86926 z równania:

$$\text{TOTOX} = 2 \cdot \text{LOO} + \text{LA}$$

Ocenę jakości oleju wykonano w Katedrze Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych oraz w Katedrze Analiz Instrumentalnych UWM w Olsztynie w ramach grantu KBN nr 5P06B 02115.

Do statystycznego opracowania wyników zastosowano analizę wariancji ANOVA dla układu trójczynnika, test post-hoc Duncana oraz analizę korelacji i regresji prostej i wielokrotnej. Istotność parametrów oceniano przy poziomie $p = 0,05$ i $0,01$ (analiza wariancji) oraz $p = 0,01$ i $0,001$ (analiza korelacji i regresji). Obliczenia wykonano pakietem statystycznym STATISTICA 6.0 PL (StatSoft, Inc.).

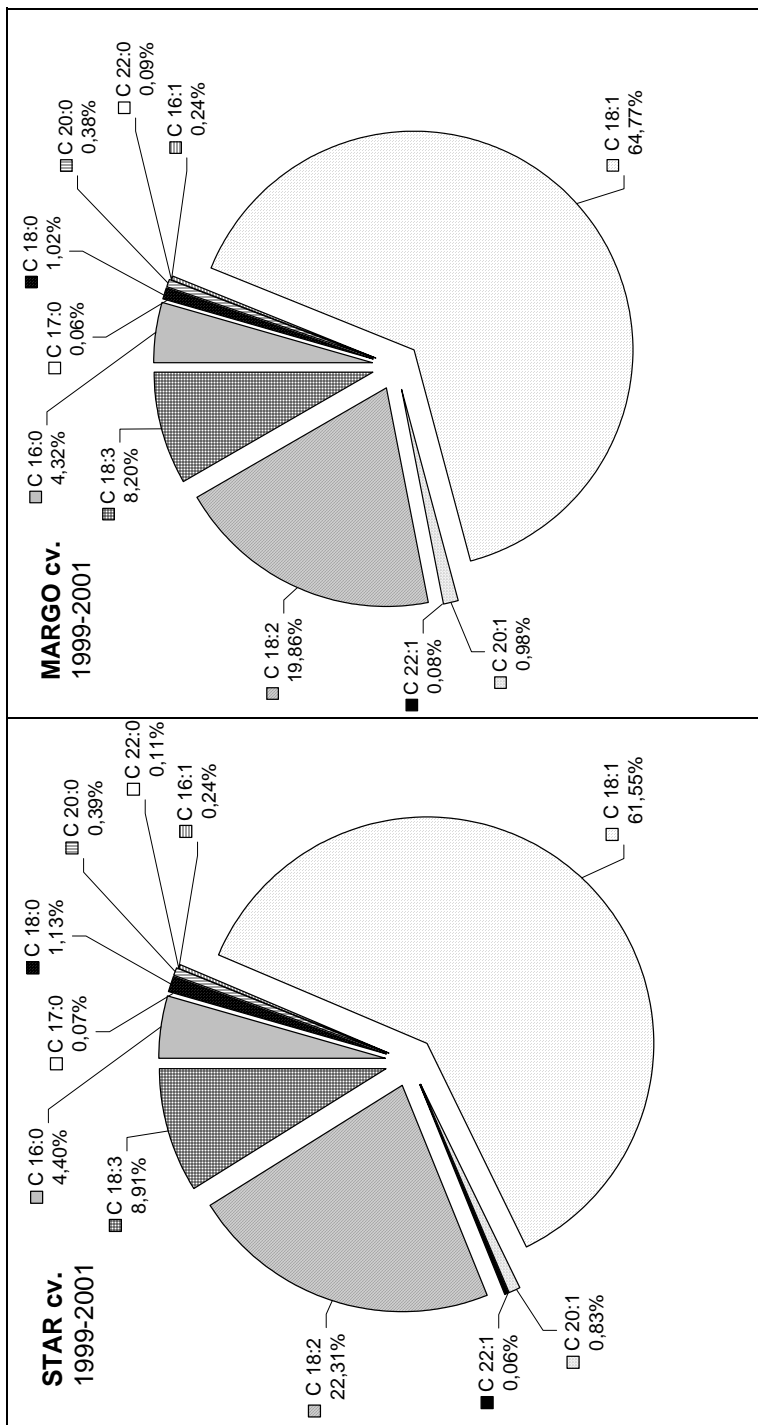
Wyniki i dyskusja

W oleju z nasion badanych odmian rzepaku jarego, spośród nasyconych kwasów tłuszczowych dominowały: kwas palmitynowy $C_{16:0}$ i stearynowy $C_{18:0}$, a z kwasów nienasyconych: kwas oleinowy $C_{18:1}$, linolowy $C_{18:2}$ i linolenowy $C_{18:3}$ (rys. 1). Pozostałe kwasy tłuszczowe występowały w ilościach nie przekraczających 1% sumy kwasów.

Z przeprowadzonych badań wynika, że skład kwasów tłuszczowych nasion rzepaku jarego nie był istotnie modyfikowany przez zastosowane środki ochrony roślin (tab. 2). Zróżnicowanie w poziomie kwasów oleinowego $C_{18:1}$ i linolenowego $C_{18:3}$ stwierdzono jednak pomiędzy latami badań. Szczególnie korzystnym pod tym względem okresem wegetacji okazał się rok 2001, w którym stwierdzono największy udział $C_{18:1}$ (65,9% sumy kwasów), a najniższy $C_{18:3}$ (7,1% s.k.). Należy przypuszczać, że zróżnicowanie to jest związane z wyższą średnią temperaturą powietrza odnotowaną w lipcu i sierpniu 2001 r. w porównaniu z 1999 r. (Murawa, Warmiński 2004). Zdaniem Górnika i Grzesika (1998) warunki wilgotnościowo-temperaturowe panujące w okresie wegetacji roślin, a w szczególności wysoka temperatura powietrza, mogą wpływać na poziom kwasów tłuszczowych w nasionach roślin uprawnych. Wraz z jej wzrostem, w nasionach rzepaku zwiększa się zawartość kwasu oleinowego, co znajduje potwierdzenie w niniejszych badaniach.

Udziały kwasów oleinowego $C_{18:1}$ i linolowego $C_{18:2}$ w sumie kwasów tłuszczowych okazały się cechą odmianową. Wyższym poziomem $C_{18:1}$, a niższym $C_{18:2}$ charakteryzowały się oleje z nasion odmiany Margo (tab. 2).

W oleju z nasion badanych odmian rzepaku stwierdzono występowanie czterech tokoferoli, przy czym dominującymi były homologe γ i α , natomiast β i δ występowały na poziomie śladowym, bądź zaledwie kilkunastu $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 2).



Rys. 1. Skład kwasów tłuszczowych oleju (%; średnio z 3 lat) — *Fatty acid composition of oil (%; average from 3 years)*

Tabela 2
 Wpływ ochrony roślin, odmiany i warunków środowiskowych na zawartość głównych kwasów tłuszczowych i tokoferoli w oleju
Influence of plant protection, cultivars and environmental conditions on major fatty acids and tocopherols content in oil

Czynnik <i>Factor</i>	Kwasy tłuszczowe — <i>Fatty acids</i> [%]			Tokoferole — <i>Tocopherols</i> [mg·kg ⁻¹]			Absorbancja (barwa) <i>Absorbance (colour)</i>	
	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	α	γ	α-TE	λ = 668 nm	λ = 442 nm
							chlorofile — <i>chlorophylls</i>	karotenoidy — <i>carotenoids</i>
<i>Ochrona roślin — Plant protection</i>								
Obiekt kontroly — <i>Control</i>	63,93 a	20,92 a	8,06 a	259,0 a	590,0 b	317,5 a	1,163 C	2,400 b
PM + Decis	63,18 a	21,19 a	8,28 a	241,5 a	617,0 b	303,0 a	0,625 A	2,119 ab
Roundup + Decis	62,55 a	21,49 a	8,82 a	238,5 a	634,5 b	302,0 a	0,484 B	1,987 a
Butisan + Decis	62,15 a	21,38 a	8,95 a	242,0 a	569,5 b	299,0 a	0,604 AB	2,202 ab
Butisan + Ronilan	63,45 a	20,97 a	8,76 a	239,0 a	521,5 a	291,0 a	1,404 D	2,490 b
Butisan + Decis + Ronilan	62,85 a	21,04 a	8,67 a	238,0 a	584,0 b	296,5 a	0,688 A	2,118 ab
Decis + Ronilan	64,02 a	20,64 a	8,35 a	251,5 a	565,0 b	308,0 a	0,563 AB	1,938 a
<i>Odmiany — Cultivars</i>								
Star	61,55 X	22,31 y	8,91 x	296,0 Y	647,0 Y	361,0 Y	0,745 X	2,313 Y
Margo	64,77 Y	19,86 x	8,20 x	192,0 X	518,5 X	244,0 X	0,835 Y	2,045 X
<i>Lata badań — Years of investigations</i>								
1999	60,85 P	21,23 p	9,28 P	179,5 P	448,0 P	224,5 P	0,307 P	1,363 P
2000	62,69 P	21,03 p	9,26 P	308,5 Q	717,5 Q	380,5 Q	1,421 R	2,666 Q
2001	65,94 Q	21,00 p	7,13 Q	NB	NB	NB	0,642 Q	2,509 Q

Wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p < 0,05$ (małe litery) i $p < 0,01$ (wielkie litery) – test Duncana
Values followed by different letters are statistically significant at level $p < 0,05$ (small letters) and $p < 0,01$ (capital letters) – Duncan test

α-TE — równoważnik α-tokoferolu — *α-tocopherol equivalent*;

NB — nie badano — *not tested*

Zawartość β-tokoferolu – śladowa — *β-tocopherol content – trace*

Zawartość δ-tokoferolu – od śladowej do 19 mg·kg⁻¹ — *δ-tocopherol content – trace±19 mg·kg⁻¹*

Pozostałe objaśnienia – patrz tabela 1 — *For details, see Table 1*

Po zastosowaniu zabiegów ochronnych jedynie zawartość γ - tokoferolu ulegała istotnemu różnicowaniu. W obiekcie z zaniechaną ochroną przed szkodnikami (Butisan + Ronilan) stwierdzono najniższą średnią zawartość γ - tokoferolu ($521,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a najwyższą w obiekcie z desykcją łąnu glifosatem i zwalczaniem szkodników ($634,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Pomimo udowodnionego statystycznie różnicującego wpływu wprowadzonych w doświadczeniu zabiegów ochronnych na zawartość γ - tokoferolu, takiego wpływu wobec równoważnika α - tokoferolu (α -TE) nie stwierdzono (tab. 2).

Synteza wyników wykazała istotne różnicowanie w zawartości α - i γ - tokoferolu oraz równoważnika α - tokoferolu (α -TE) pomiędzy latami badań. W 2000 r. wartości tych związków były wyższe odpowiednio o 71,8, 60,1 i 69,5% w porównaniu z rokiem 1999, w którym kształtowały się na poziomie 179,5, 448,0 i $224,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Odmiana Margo charakteryzująca się nieco gorszymi, w porównaniu z odmianą Star, proporcjami tokoferoli (mniejszym udziałem najbardziej bioaktywnego homologu α), odznaczała się ponadto istotnie niższą zawartością sumy tokoferoli. Stwierdzone w przeprowadzonym doświadczeniu zawartości α - i γ - tokoferolu w oleju w 2000 r. były zbliżone do odnotowanych przez Zukałová i Vařáka (1998) oraz Koski i in. (2002).

W przeprowadzonych badaniach barwa oleju (absorbancja), zwłaszcza pochodząca od barwników chlorofilowych, okazała się cechą jakościową najbardziej różnicowaną przez badane czynniki doświadczenia, o czym świadczy istotność średnich oceniana dla poziomu $p = 0,01$ (tab. 2). Warunki środowiskowe panujące w poszczególnych sezonach wegetacyjnych wpływały istotnie na absorbancję oleju mierzoną przy długości fali świetlnej $\lambda = 668 \text{ nm}$, będącą miarą zawartości barwników chlorofilowych. Najwyższe jej wartości stwierdzono w 2000 r. (średnio 1,421), najniższe zaś w 1999 r. (0,307). Na taki układ wyników mogły mieć wpływ niekorzystne warunki agrometeorologiczne w okresie dojrzewania rzepaku w 2000 r. (Murawa, Warmiński 2004) i silna gradacja słodyszka rzepakowego (Wójtowicz, Wójtowicz 2002), co w efekcie wpłynęło na nierównomierne i opóźnione dojrzewanie nasion.

Badane w doświadczeniu sposoby ochrony wpływały istotnie na zawartość chlorofilu w oleju. We wszystkich obiektach, w których prowadzono ochronę przed szkodnikami, stwierdzono istotne obniżenie zawartości barwników chlorofilowych w oleju, w porównaniu z obiektem kontrolnym. Najkorzystniejszym pod tym względem okazała się kombinacja Roundup + Decis. Olej z nasion uzyskanych z tego obiektu odznaczał się absorbancją (przy $\lambda = 668 \text{ nm}$) dwuipółkrotnie niższą w porównaniu z olejem pozyskanym z obiektu kontrolnego. Wynikało to prawdopodobnie z dwóch uwarunkowań. Pierwszym z nich mogło być desykujące działanie zastosowanego w doświadczeniu preparatu Roundup, a drugim — ochrona przed słodyszkiem rzepakowym (insektycyd Decis). Glifosat — substancja biologicznie czynna preparatu Roundup — zastosowany nalistnie powoduje stopniowe zamieranie roślin i degradację chlorofilu w tkankach (Ketel 1996; Franz i in. 1997).

Dokonane obserwacje są zbieżne z podawanymi przez Browna i in. (1999), którzy wzrost poziomu chlorofilu w oleju tłumaczy uszkodzeniami niechronionych roślin rzepaku przez szkodniki. Hallgren (1990) z kolei podaje, że metazachlor stosowany na plantacjach rzepaku może powodować obniżenie poziomu chlorofilu w nasionach.

Zabarwienie oleju z nasion obu odmian spowodowane występowaniem karotenoidów (absorbancja przy $\lambda = 442$ nm) było — w porównaniu do chlorofili — mniej zróżnicowane ($p = 0,05$). Różnice w absorbancji ($\lambda = 442$ nm) oleju pomiędzy latami okazały się istotne, a w całym okresie badań nasiona obu odmian uzyskane z obiektów, w których nie stosowano ochrony insektycydowej odznaczały się najciemniejszym olejem, analogicznie jak w przypadku zawartości chlorofili. Badane odmiany różniły się istotnie intensywnością zabarwienia oleju spowodowaną obecnością karotenoidów i chlorofili. Odmiana Star charakteryzowała się olejem o wyższej absorbancji przy $\lambda = 442$ nm, a niższej przy $\lambda = 668$ nm.

Wartości wskaźników charakteryzujących stopień oksydacji (LOO, LA, TOTOX) olejów tuż po ekstrakcji z nasion nie różniły się statystycznie w obrębie badanych czynników stałych — ochrony roślin i odmian (tab. 3). Przeciętne wartości LOO i LA wyniosły odpowiednio 3,1 i 2,6, i były mniejsze od wartości

Tabela 3

Trójczynnikowa analiza wariancji wskaźników oksydacji oleju

The three-factor analysis of variance of oil oxidation indexes

Efekt Effect	Wartość F_{emp} dla cech (predyktorów jakościowych): Observed F value for predictor variables:					
	LOO	LA	TOTOX	LOO	LA	TOTOX
	olej świeży — <i>fresh oil</i>			olej przechowywany — <i>stored oil</i> (168 h; 60°C)		
Y	107,8 **	64,2 **	113,9 **	31,6 **	12,9 **	1298,7 **
PP	0,5	1,6	1,1	4,8 **	1,7	200,7 **
Cv	3,4	0,1	3,4	0,2	0,8	3,2
Interakcje:						
Y × PP	1,5	1,2	1,4	3,7 **	1,8	189,2 **
Y × Cv	1,3	0,6	1,2	5,7 **	0,1	108,1 **
PP × Cv	0,6	0,3	0,4	3,2 *	0,6	190,3 **
Y × PP × Cv	0,7	1,0	0,6	4,3 **	1,4	183,0 **

LOO — liczba nadtlenkowa — *peroxide value*; LA — liczba anizydynowa — *anisidine value*
wskaźnik TOTOX — *TOTOX index*

Czynniki — *Factors*:

Y — lata — *years*, PP — ochrona roślin — *plant protection*, Cv — odmiany — *cultivars*

* $F_{emp} > F_{kryt}$ dla poziomu istotności $p = 0,05$ — *observed $F_{value} > critical value of F$ for level $p = 0.05$*

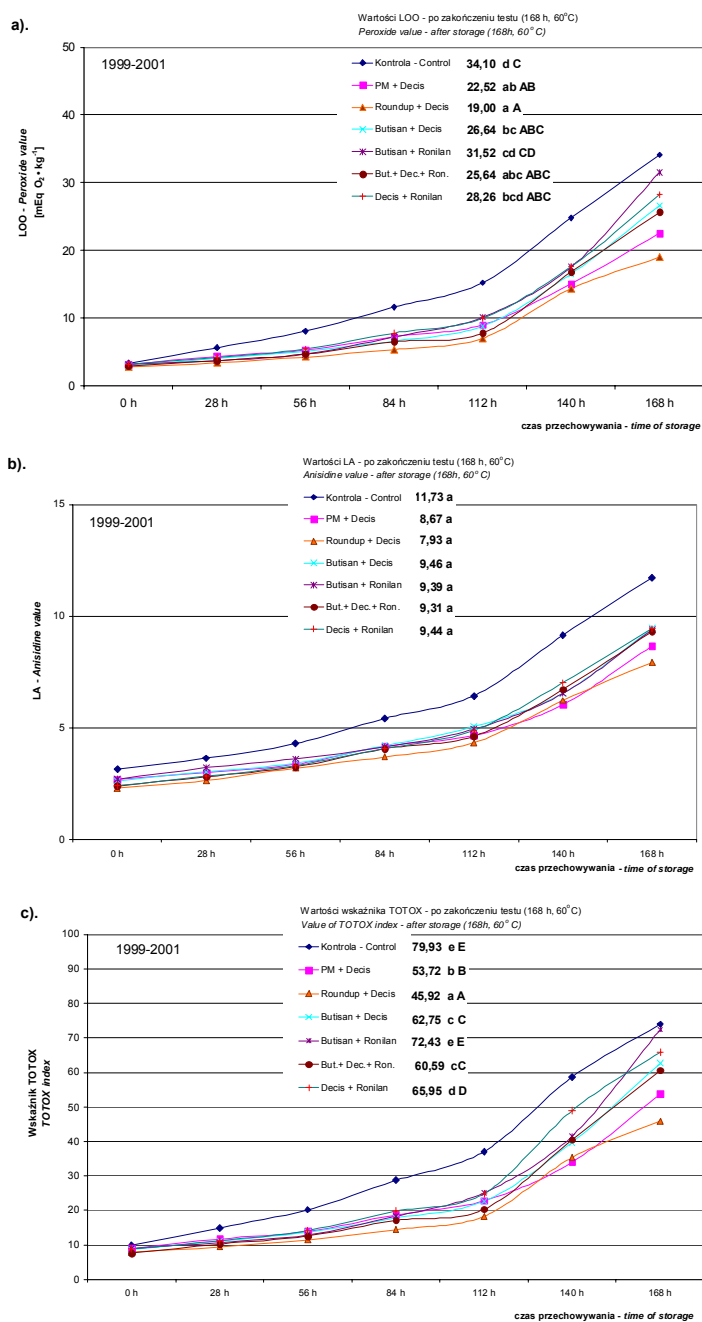
** $F_{emp} > F_{kryt}$ dla poziomu istotności $p = 0,01$ — *observed $F_{value} > critical value of F$ for level $p = 0.01$*

dopuszczalnych dla olejów roślinnych (rys. 2a, 2b). Wskaźnik oksydacji TOTOX wyniósł przeciętnie 8,7 (rys. 2c). Według Jerzewskiej (1991) wskaźnik TOTOX świeżych i dobrej jakości olejów roślinnych nie powinien przekraczać 10, co dowodzi, że w prowadzonych badaniach jakość olejów tuż po ich ekstrakcji była zadowalająca.

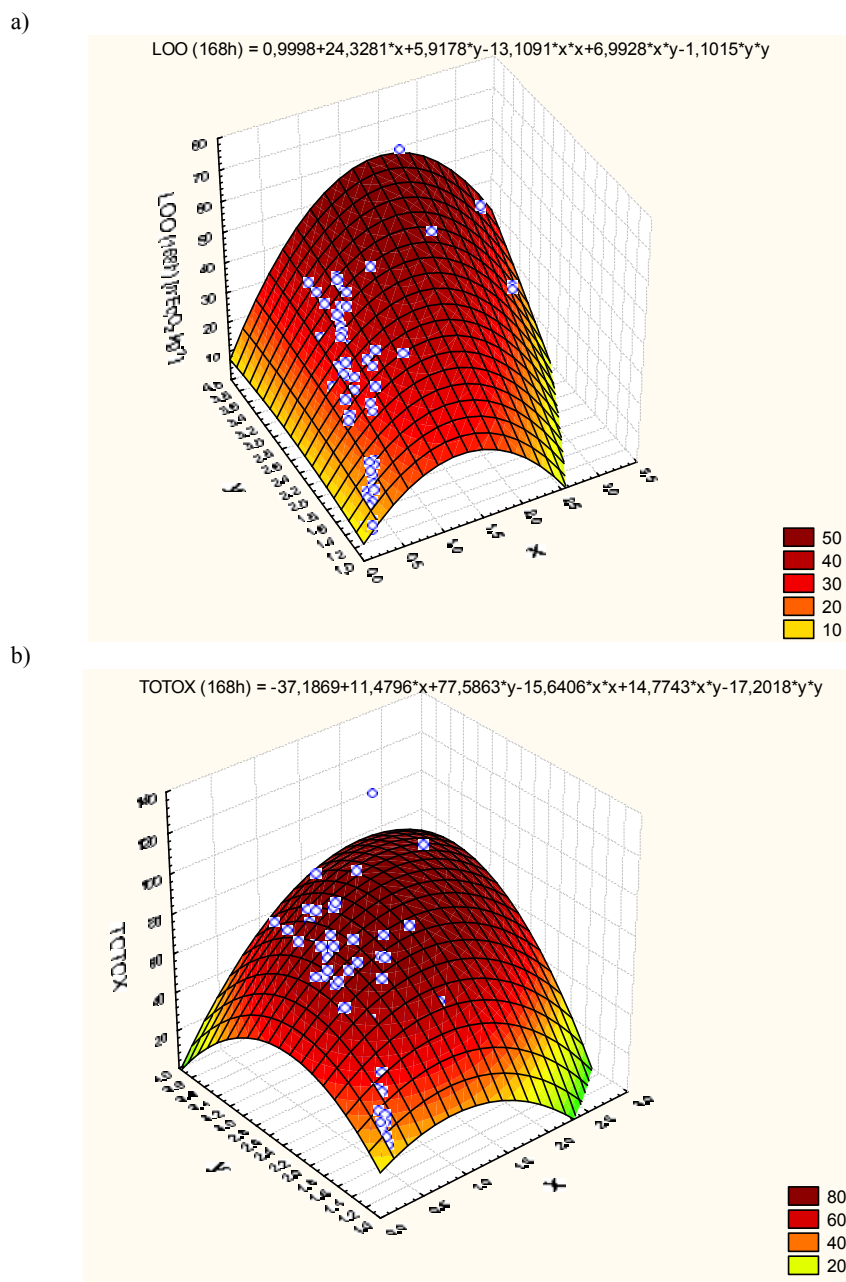
LOO i wskaźnik TOTOX oznaczane sukcesywnie w trakcie trwania testu przechowalniczego stopniowo różnicowały się w obrębie badanych obiektów ochronnych, co wskazuje na niejednakową stabilność oksydacyjną olejów (rys. 2a, 2c). Wartości LA podczas przechowywania olejów również wzrastały, pozostając na ogół w związku z wartościami LOO (rys. 2b). Analiza statystyczna nie wykazała jednak istotnego zróżnicowania w końcowych wartościach LA pomiędzy obiektami ochronnymi (tab. 3).

Najgorszą stabilnością oksydacyjną charakteryzowały się oleje pozyskane z roślin niechronionych przed szkodnikami (kontrolny oraz Butisan + Ronilan). Wyrazem pozytywnego oddziaływania środków ochrony roślin na stabilność oleju są stwierdzone w kombinacji Roundup + Decis najniższe wartości LOO oraz wskaźnika TOTOX (rys. 2a, 2c). Odnotowane istotne różnice w końcowych wartościach tych parametrów potwierdzono statystycznie testem Duncana przy poziomie $p = 0,01$.

Przeprowadzona analiza korelacji i regresji kilku modeli wykazała istotne (dla $p = 0,01$ i $p = 0,001$) zależności pomiędzy wskaźnikami oksydacyjnymi oleju mierzonymi na początku i na końcu testu przechowalniczego a poziomem barwników chlorofilowych i karotenoidowych w olejach świeżych (tab. 4). Udowodniono istotne korelacje pomiędzy LOO i TOTOX ($p = 0,001$) oraz LA ($p = 0,01$) świeżego oleju a poziomem chlorofili, przy czym współczynniki korelacji wynosiły odpowiednio: 0,70, 0,67 i 0,46. Zależność poszczególnych wskaźników oksydacji świeżego oleju od poziomu karotenoidów okazała się nieistotna ($r < 0,40$). Stwierdzono jednak istotne korelacje pomiędzy wskaźnikami oksydacji świeżego oleju a dwiema zmiennymi (poziomem chlorofili i karotenoidów), zwłaszcza w modelu regresji wielorakiej, kwadratowej, dla której $r = 0,64 \div 0,78$. Kształt uzyskanej płaszczyzny funkcji kwadratowej trzech zmiennych wskazuje na niewielki wpływ poziomu karotenoidów przy niskich zawartościach chlorofili na LOO przechowywanych olejów (rys. 3a). Efekt prooksydacyjny jest natomiast zauważalny w środkowym zakresie wartości poziomu chlorofili. Wpływ karotenoidów na wartości wskaźnika TOTOX przechowywanych olejów jest odmienny (rys. 3b). Przy niskim poziomie chlorofili wzrost stężenia karotenoidów powoduje najpierw wzrost wartości TOTOX (efekt prooksydacyjny), a następnie obniżenie, co wskazuje na ich pewne działanie antyoksydacyjne. Według niektórych autorów (Burton, Ingold cyt. za Rotkiewicz i in. 2002) obecne w olejach roślinnych karotenoidy mogą działać prooksydacyjnie, zmniejszając ich trwałość, natomiast inni autorzy (Jung, Min cyt. za Rotkiewicz i in. 2002) dowodzą, że karotenoidy mogą wpływać inhibicyjnie na procesy utleniania oleju.



Rys. 2. Zmiany wskaźników oksydacji oleju (LOO, LA, TOTOX) podczas przechowywania — *Changes of oil oxidation indexes (peroxide and anisidine values and TOTOX index) during the storage*



Rys. 3. Liczba nadtlenkowa LOO (a) i wskaźnik TOTOX (b) określone w przechowywanym oleju (168 h; 60°C) w zależności od barwy oleju (x – chlorofile, y – karotenoidy) — Peroxide value LOO (Fig. a) and TOTOX index (Fig. b) of storage oil (168 h; 60°C) depending on oil colour (x – chlorophylls, y – carotenoids)

Wnioski

1. Wpływ badanych poziomów ochronnych na udział głównych kwasów tłuszczowych był nieistotny.
2. Zastosowane w doświadczeniu środki ochrony roślin wpłynęły istotnie na zawartość γ -tokoferolu w oleju. Wpływ ten nie powodował zmian w poziomie równoważnika α -tokoferolu (witaminy E).
3. Najbardziej niekorzystnie na stabilność oksydacyjną oleju wpłynęło zaniechanie ochrony przed szkodnikami. Było to konsekwencją stwierdzonej w tych obiektach najintensywniejszej barwy oleju wywołanej występowaniem barwników chlorofilowych.
4. Wyższą zawartością kwasu linolowego i linolenowego, witaminy E oraz niższym udziałem kwasu oleinowego i mniej intensywną barwą odznaczał się olej nasion odmiany Star, w porównaniu z odmianą Margo.

Literatura

- Ackman R.G. 1990. Canola Fatty Acids – An Ideal Mixture For Health, Nutrition And Food Use. (In:) Canola And Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition And Processing Technology. Ed. F. Shahidi, Van Nostrand Reinhold, New York, 81-98.
- Anderson K., Lingnert H. 1998. Influence of oxygen and copper concentration on lipid oxidation in rapeseed oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 75 (8): 1041-1046.
- Brown J., McCaffrey J.P., Harmon B.L., Davis J.B., Brown A.P., Erickson D.A. 1999. Effect of late season insect infestation on yield, yield components and oil quality of *Brassica napus*, *B. rapa*, *B. juncea* and *Sinapis alba* in the Pacific Northwest region of the United States. J. Agric. Sci., 132 (3): 281-288.
- Chase G.W.Jr., Akoh C.C., Eitenmiller R.R. 1994. Analysis of tocopherols in vegetable oils by High-Performance Liquid Chromatography comparison of fluorescence and evaporative light-scattering detection. J. Am. Oil Chem. Soc., 71 (8): 877-880.
- Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids (DRI). 2000. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. National Academy Press, Washington, D.C., USA. [On-line] Available: <http://www.nap.edu/openbook/0309069351/html/R1.html>.
- Fornal J., Sadowska J., Jaroch R., Szot B. 1992. Wpływ uszkodzeń oraz przechowywania nasion rzepaku na jakość tłuszczu. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XIV: 123-133.
- Franz J., Mao M.K., Sikorski J.A. 1997. Glyphosate: A Unique Globale Herbicide. ACS Monograph 189, Washington D.C.
- Górnik K., Grzesik M. 1998. Genetyczne, siedliskowe i maternalne uwarunkowanie jakości nasion. Post. Nauk Rol., 5: 37-47.

- Hallgren E. 1990. Influence of different factors on the effect of chemical weed control in spring-sown oilseed crops. [in Swedish]; Vaxtodling, 16; Published by Institutionen for Vaxtodlingslara, Sverige Lantbruksuniversitet, Uppsala [CAB Abstracts; Online].
- Hawrysh Z.J. 1990. Stability of Canola Oil. (In:) Canola and Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition And Processing Technology. Ed. F. Shahidi, Van Nostrand Reinhold, New York, 99-122.
- Hofius D., Sonnwald U. 2003. Vitamin E biosynthesis: biochemistry meets cell biology. Trends Plant Sci., 8 (1): 6-8.
- Jerzewska M. 1991. Wprowadzenie metody oznaczania liczby anizydydowej i wskaźnika Totox w olejach roślinnych i tłuszczach do krajowej praktyki laboratoryjnej. Roczn. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz., 38 (5):107-118.
- Kączkowski J. 1996. Podstawy biochemii. WNT, Warszawa.
- Ketel D.H. 1996. Effect of low doses of metamilon and glyphosate on growth and chlorophyll content of common lambsquarters (*Chenopodium album*). Weed Sci., 44 (1): 1-6.
- Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M. 2002. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. Eur. Food Res. Technol., 214: 294-298.
- Krygier K., Damian K., Drąka D. 1995. Porównanie jakości i trwałości olejów rzepakowych: tłoczonych na zimno i na gorąco oraz rafinowanego. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XVI (2): 301-306.
- Kubow S. 1990. Toxicity of dietary lipid peroxidation products. Trends Food Sci. Technol., 1: 67-71.
- Małecka M. 1995. Składniki frakcji nieglicerydowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. Tłuszcz. Jad., 30 (3): 123-129.
- Markiewicz K., Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Markiewicz E. 1995. Zmiany składników mineralnych w procesie otrzymywania i rafinacji oleju rzepakowego. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XVI (2): 289-292.
- Munné-Bosch S., Alegre L. 2002. The function of tocopherols and tocotrienols in plants. Crit. Rev. Plant Sci., 21: 31-57.
- Murawa D., Warmiński K. 2004. Plonowanie rzepaku jarego w warunkach zróżnicowanej ochrony. Acta Sci. Pol., Agricultura, 3 (2): 221-223.
- Plątek T., Krygier K. 1998. Characteristics of rapeseed oils after refining processes in industrial scale. Roczn. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz., 35 (1): 171-182.
- PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydydowej oraz obliczanie wskaźnika Totox.
- PN-A-86934:1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczanie barwy.
- PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlencowej.
- PN-ISO 5509:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- Rotkiewicz D., Konopka I., Sobieski G. 1995. Stabilność olejów rzepakowych tłoczonych i ekstrahowanych na zimno. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XVI (2): 293-300.
- Rotkiewicz D., Konopka I., Tańska M. 2002. Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXIII (2): 562-579.
- Rotkiewicz D., Konopka I. 2000. Wpływ wybranych czynników technologicznych na zawartość fosforu w oleju rzepakowym. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXI (1): 215-224.

- Rutkowski A., Krygier K. 1979. Technologia i analiza tłuszczów jadalnych. SGGW AR Warszawa.
- Tys J., Sujak A., Rybacki R. 2002. Wpływ temperatury suszenia na zawartość barwników w nasionach rzepaku ozimego. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIII (1): 95-102.
- Unger E.H. 1990. Commercial Processing of Canola and Rapeseed: Crusing and Oil Extraction. (In:) *Canola And Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition And Processing Technology*. Ed. F. Shahidi, Van Nostrand Reinhold, New York, 235-250.
- Wójtowicz M., Wójtowicz A. 2002. Uszkodzenia rzepaku ozimego przez szkodniki w okresie wiosennym w latach 1999-2001. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIII (1): 119-128.
- Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J. 1991. Ocena żywieniowa tłuszczów utlenionych. *Przem. Spoż.*, 45: 98-100.
- Zukalová H., Vašák J. 1998. Natural antioxidants in seeds of winter rapeseed (*Brassica napus* L.). *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XIX (1): 255-262.