

Jerzy Tys<sup>1</sup>, Agnieszka Sujak<sup>2</sup>, Roman Rybacki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie

<sup>2</sup> Akademia Rolnicza w Lublinie, Katedra Fizyki

<sup>3</sup> Zakłady Przemysłu Tłuszczowego „Kruszwica” S.A.

## Wpływ temperatury suszenia na zawartość barwników w nasionach rzepaku ozimego

### Drying temperature-induced changes of the seed pigment components of the winter oilseed rape

Słowa kluczowe: nasiona rzepaku, temperatura suszenia, karotenoidy, chlorofile

Key words: rapeseed, temperature drying, carotenoid, chlorophyll

Celem pracy było określenie wpływu różnych zakresów temperatury suszenia (80–180°C) na zawartość barwników w nasionach rzepaku ozimego. Przeprowadzone badania barwy oleju wyciśniętego i ekstrahowanego z nasion rzepaku poddanych zróżnicowanej temperaturze suszenia wykazywały jej istotny wpływ zarówno na ilość chlorofilu, jak i karotenoidów. Stosowanie wyższych temperatur wpływało na „wzrost zawartości” barwników zarówno chlorofilowych jak i karotenoidów. Najniższa ilość barwników występowała w oleju pochodzącym z nasion kontrolnych suszonych w temperaturze pokojowej. Jest charakterystyczne, że przy najwyższej temperaturze suszenia nasion nie stwierdzono karotenoidów, które prawdopodobnie uległy rozpadowi, co objawia się wzrostem absorpcji w zakresie krótkofalowym). Dla absorpcji ocenianej zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30 mierzone wielkości były znacznie wyższe niż mierzone metodą Rayleigh. Temperatura 120°C wydaje się być górną bezpieczną granicą suszenia nasion rzepaku. Jej przekroczenie powoduje powstawanie dużej ilości wolnych rodników. Poza tym olej traci znaczną ilość karotenoidów będących prekursorami witamin, a więc jest produktem o mniejszej wartości spożywczej.

The objective of this paper was to specify the influence of different temperatures of seed drying (80–180°C) on the the pigment components of the seeds of oilseed rape. The research on the colour of the oil both pressed and extracted from the rape seeds treated with the different drying temperatures show its influence on the chlorophyll as well as the carotenoid content. Application of the higher drying temperature resulted in the growth of both chlorophyll and carotenoid pigments contents in oil. The smallest amount of pigments has been found in the control seeds which have been dried at a room temperature. Interestingly, at the respectively high drying temperature almost no carotenoid pigments have been found probably due to their temperature-dependent degradation what caused the increased absorbance at short wave length. Characteristic absorbance evaluated with standard method according to the BN-86 8030-30 has been always higher than evaluated with Rayleigh method. The temperature of 120°C seems to be the highest safe drying temperature for seeds because its exceeding results in the temperature-dependent formation of free radicals. The significant amount of carotenoid pigments is being thus lost what influence the oil nutritional quality, because carotenoids are vitamins precursors

## Wstęp

---

Suszenie nasion rzepaku stanowi jeden z bardziej istotnych elementów w kompleksie zabiegów określanych jako obróbka pozbiorowa. Efektywność tego procesu będzie miała wpływ zarówno na poniesione koszty, jak i jakość uzyskiwanego oleju i śruty poekstrakcyjnej.

Istotnym wskaźnikiem jakości nasion oraz oleju, szczególnie oleju tłoczonego na zimno, jest zawartość barwników. Zawartość chlorofilu w nasionach uzależniona jest od wielu czynników, z których najważniejszym jest zbiór przed dojrzałością pełną w przypadku zbioru jednoetapowego oraz przed dojrzałością techniczną w przypadku zbioru dwuetapowego (Tys, Rybacki 2001; Tys 1997). Ilość chlorofilu w nasionach przeznaczonych do przerobu nie powinna przekroczyć 25 mg/kg (Daun 1987). Zawartość chlorofilu wpływa ujemnie na jakość (zapach) oraz stabilność oleju (Fornal i in. 1989, 1994; Krygier i in. 1996, 2000), działa bowiem prooksydacyjnie i wpływa na przyciemnienie oleju (Kozłowska i in. 1988; Mińkowski, Schubert 1984). Ujemnie na barwę oleju wpływa również ilość nasion uszkodzonych (Krygier i in. 2000). Oprócz barwników chlorofilowych w nasionach rzepaku występują również i to w znacznej ilości barwniki z grupy karotenoidów. Obecność karotenoidów w oleju jest ważna z powodu ich działania przeciwutleniającego i prowitaminowego (Sionek 1997, Sujak i in. 2000).

Obecność barwników karotenoidowych w oleju jest również cenna z uwagi na występowanie w nich innych bardzo ważnych składników — luteiny i zeaksantyny. Te dwa polarne karotenoidy zostały bowiem znalezione w błonach lipidowych plamki żółtej w siatkówce oka ssaków. Ich rola fizjologiczna dotychczas nie została w pełni zrozumiana i wytłumaczona przypuszcza się jednak, że spełniają ważne zadanie w procesie widzenia.

Celem pracy było określenie zawartości barwników zawartych w oleju wytłaczanym i ekstrahowanym z nasion poddanych zróżnicowanej temperaturze suszenia.

## Materialy i metody

---

Badania określające wpływ temperatury suszenia na zawartość barwników w nasionach oraz w uzyskanym z nich oleju przeprowadzono na rzepaku ozimym odmiany Bristol. Nasiona poddano procesowi suszenia w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80, 100, 120, 150 i 180°C. Jako kontroli użyto nasion suszonych wyłącznie w temperaturze pokojowej o wilgotności 6%. Wilgotność początkowa nasion wynosiła 13%. Nasiona rozsypano cienką warstwą — 0,5 cm i suszono w metalowym pojemniku o perforowanym dnie pokrytym czterema warstwami przyklejonych nasion (aby uniknąć bezpośredniego kontaktu nasion z metalem).

Czas suszenia wynosił 20 minut. Po suszeniu nasiona kondycjonowano w magazynie o temperaturze 20°C i wilgotności względnej powietrza 70% przez 10 dni w celu wyrównania wilgotności.

Część nasion przeznaczonych do określania zawartości barwników rozdrabniano w młynku laboratoryjnym (2 g) i zalewano 15 ml roztworu chloroformu i alkoholu metylowego (w stosunku 2 : 1; temperatura otoczenia 20°C; bez dostępu światła). Następnie próbkę wytrząsano przez 15 min. w celu ekstrakcji barwników chlorofilowych i karotenoidowych. Drugą część nasion poddawano tłoczeniu w prasie hydraulicznej (temperatura nasion 20°C, efektywność procesu tłoczenia ok. 70%) w celu pozyskania z nich oleju. Olej gromadzono w światłoszczelnym pojemniku wypełnionym azotem i natychmiast poddawano badaniom na zawartość barwników.

Oznaczanie barwy karotenoidów, chlorofili oraz barwy ogólnej polegało na pomiarze widm absorpcji w zakresie 350 do 750 nm rozcieńczonych w acetonie próbek olejów oraz analizie wielkości absorbancji dla długości fali 460 oraz 666 nm zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30. W celu poprawnego określenia barwy ogólnej oleju, a tym samym koncentracji barwników karotenoidowych, zastosowano normę branżową w sposób standardowy oraz poprawioną, uwzględniając rozpraszanie typu Rayleigha przez lipidy w zakresie promieniowania krótkofalowego UV-Vis (350–450 nm) (Sujak i in. 2000).

Próbki olejów rozcieńczano zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie. Według zamieszczonych w normie wzorów dokonano również obliczeń barwy ogólnej, barwy karotenoidów i chlorofili.

Zawartość chlorofili typu *a* oraz *b* (w mg/ml) oszacowano dla próbek olejów rozcieńczonych w acetonie zgodnie z procedurą (Young 1999) wg wzorów:

$$C_a = 11,24A_{661,6} - 2,04A_{644,8}$$

$$C_b = 20,13A_{644,8} - 4,19A_{661,6}$$

Pomiary widm absorpcji elektronowej dokonane zostały przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis Cary 300 Bio firmy Varian wyposażonego w kweety kwarcowe o pojemności 2 ml o drodze optycznej 1 cm. Pomiarów dokonano na trzech niezależnych próbach z każdej kombinacji oleju. Dokładność pomiaru wynosiła 0,5 nm. Badania prowadzono w temperaturze 20°C. Temperatura stabilizowana była elementem Peltiera z dokładnością  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

## Wyniki badań i dyskusja

---

Przeprowadzone badania barwy oleju wyciskanego mechanicznie z nasion rzepaku poddanych zróżnicowanej temperaturze suszenia wykazywały jej istotny wpływ zarówno na ilość chlorofilu, jak i karotenoidów (tab. 1). Stosowanie wyższych temperatur wpływało na pozorny wzrost ilości barwników zarówno chlorofilowych jak i karotenoidów. Najniższa ilość barwników występowała w oleju pochodzącym z nasion kontrolnych suszonych w temperaturze pokojowej. Zanotowana wielkość absorbancji dla karotenoidów mierzona z uwzględnieniem rozproszenia typu Rayleigh'a wynosiła od 115 dla kontroli do 295 dla nasion suszonych w 120°C. Dalsze podwyższanie temperatury powodowało spadek absorbancji do 206 przy 150°C. Jest charakterystyczne, że przy najwyższej temperaturze suszenia nasion nie stwierdzono karotenoidów, które prawdopodobnie uległy rozpadowi, co objawiło się wzrostem rozpraszania w zakresie krótkofalowym (350–400 nm). Dla absorbancji ocenianej zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30 mierzone wielkości były znacznie wyższe: od 194 (dla kontroli) do 440 (przy 120°C). Zawartość chlorofilu w oleju wyciskanym z nasion poddanych zróżnicowanej temperaturze suszenia była niższa niż karotenoidów i mieściła się w zakresie od 103 do 145. W tym przypadku ilość chlorofilu mierzona obiema metodami wykazywała te same wartości (brak rozpraszania).

Barwa ogólna obliczona dla analizowanych próbek oleju zawierała się w przedziale od 218 do 418 w przypadku uwzględnienia rozpraszania i od 287 do 574 przy pomiarze zgodnie z Normą Branżową. Szczegółowa analiza wykazała, że w badanym oleju większość chlorofilu to chlorofil typu *a* — od 1,99 do 2,82 µg/ml, przy bardzo niewielkiej ilości chlorofilu *b* — 0,30 µg/ml, który był stwierdzony tylko w próbce kontrolnej.

Badania zawartości barwników w nasionach (przy ich ekstrakcji roztworem chloroformu i alkoholu metylowego) wykazały znacznie wyższą zawartość zarówno karotenoidów, jak i chlorofilu (tab. 2) w porównaniu do zawartości barwników w oleju (tab. 1). Oznacza to, że część barwników pozostaje w wycisku. Ma to istotne znaczenie, bowiem przy pozyskiwaniu oleju metodami tłoczenia na zimno uzyskuje się wysoką jakość oleju bez konieczności usuwania barwników. Dodatkową wysoką jakość można uzyskać dbając o właściwą dojrzałość zbieranych nasion — mała ilość chlorofilu.

Oceniona zawartość karotenoidów w nasionach z uwzględnieniem rozproszenia typu Rayleigh'a wykazywała podobne wartości jak w przypadku oleju i zamykała się w przedziale od 145 do 353. Najniższe wartości zanotowano dla kontroli, a najwyższe dla nasion suszonych w 120°C. Nieco odmiennie natomiast rozłożyły się wartości maksymalne w przypadku oceny dokonanej zgodnie z Normą Branżową. W tym przypadku najniższe wartości absorbancji wystąpiły w nasionach suszonych w 80°C — 219, a najwyższe w suszonych w 180°C — 934.

Tabela 1

Zawartość barwników chlorofilowych oraz karotenoidów w oleju wytłaczanym z nasion rzepaku odmiany Bristol poddanych różnej temperaturze suszenia — *Content of chlorophyll and carotenoid in oils coming from oil rapeseeds of Bristol variety for different temperatures of drying*

Temperatura suszenia <i>Drying temperature</i> [°C]	Karotenoidy A <sub>460</sub> <i>Carotenoids A<sub>460</sub></i>		Chlorofile A <sub>666</sub> <i>Chlorophyll A<sub>666</sub></i>		Barwa ogólna <i>General colour</i>		Chlorofil a <i>Chlorophyll a</i> [µg/ml]	Chlorofil b <i>Chlorophyll b</i> [µg/ml]
	R	N	R	N	R	N		
Kontrola <i>Control</i>	115 <sup>a</sup> ± 5	194 <sup>a</sup> ± 5	103 <sup>a</sup> ± 5	103 <sup>a</sup> ± 5	218 <sup>a</sup> ± 5	297 <sup>a</sup> ± 10	1,99 <sup>a</sup> ± 0,10	0,30 <sup>a</sup> ± 0,05
80	211 <sup>b</sup> ± 10	277 <sup>b</sup> ± 10	129 <sup>b</sup> ± 10	129 <sup>b</sup> ± 10	340 <sup>b</sup> ± 10	406 <sup>b</sup> ± 10	2,52 <sup>b</sup> ± 0,15	0
100	288 <sup>c</sup> ± 10	422 <sup>c</sup> ± 10	130 <sup>b</sup> ± 8	130 <sup>b</sup> ± 8	418 <sup>c</sup> ± 10	552 <sup>c</sup> ± 10	2,52 <sup>b</sup> ± 0,30	0
120	295 <sup>c</sup> ± 10	440 <sup>c</sup> ± 10	120 <sup>b</sup> ± 5	120 <sup>b</sup> ± 5	415 <sup>c</sup> ± 10	560 <sup>c</sup> ± 10	2,45 <sup>b</sup> ± 0,20	0
150	206 <sup>b</sup> ± 10	428 <sup>c</sup> ± 10	145 <sup>c</sup> ± 10	145 <sup>c</sup> ± 10	351 <sup>b</sup> ± 10	574 <sup>c</sup> ± 10	2,82 <sup>b</sup> ± 0,20	0
180	–	261 <sup>b</sup> ± 10	95 <sup>a</sup> ± 10	95 <sup>a</sup> ± 10	–	336 <sup>d</sup> ± 10	1,68 <sup>c</sup> ± 0,30	0,31 <sup>a</sup> ± 0,30

Wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie — *Values marked with different letters differ significantly*

R — karotenoidy oraz barwa ogólna z uwzględnieniem w lipidach rozproszenia typu Rayleigh'a  
*carotenoids and general colour including the Rayleigh distraction in lipids*

N — karotenoidy oraz barwa ogólna obliczana zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30  
*carotenoids and general colour calculated according to the Polish Oil Industry Standard BN 868050-30*

Tabela 2

Zawartość barwników chlorofilowych oraz karotenoidów ekstrahowanych z nasion rzepaku odmiany Bristol poddanych różnej temperaturze suszenia — *Content of chlorophyll and carotenoid in oils extracted from oil rapeseeds of Bristol variety for different temperatures of drying*

Temperatura suszenia <i>Drying temperature</i> [°C]	Karotenoidy A <sub>460</sub> <i>Carotenoids A<sub>460</sub></i>		Chlorofile A <sub>666</sub> <i>Chlorophyll A<sub>666</sub></i>		Barwa ogólna <i>General colour</i>		Chlorofil a <i>Chlorophyll a</i> [µg/ml]	Chlorofil b <i>Chlorophyll b</i> [µg/ml]
	R	N	R	N	R	N		
Kontrola <i>Control</i>	145 <sup>a</sup> ± 5	248 <sup>a</sup> ± 5	176 <sup>a</sup> ± 5	218 <sup>a</sup> ± 5	321 <sup>a</sup> ± 10	466 <sup>a</sup> ± 5	3,43 <sup>a</sup> ± 0,10	0,22 <sup>a</sup> ± 0,05
80	162 <sup>b</sup> ± 10	219 <sup>a</sup> ± 10	142 <sup>b</sup> ± 10	119 <sup>b</sup> ± 10	304 <sup>a</sup> ± 10	338 <sup>b</sup> ± 10	2,67 <sup>b</sup> ± 0,15	0,24 <sup>a</sup> ± 0,02
100	179 <sup>b</sup> ± 10	388 <sup>b</sup> ± 10	158 <sup>b</sup> ± 10	235 <sup>a</sup> ± 8	337 <sup>a</sup> ± 10	623 <sup>c</sup> ± 10	3,04 <sup>a</sup> ± 0,30	0,06 <sup>b</sup> ± 0,02
120	353 <sup>c</sup> ± 10	721 <sup>c</sup> ± 10	274 <sup>c</sup> ± 10	402 <sup>c</sup> ± 5	627 <sup>b</sup> ± 10	1123 <sup>d</sup> ± 10	3,44 <sup>a</sup> ± 0,20	0,08 <sup>b</sup> ± 0,02
150	254 <sup>d</sup> ± 10	832 <sup>d</sup> ± 10	201 <sup>a</sup> ± 10	259 <sup>a</sup> ± 10	455 <sup>c</sup> ± 10	1191 <sup>d</sup> ± 10	3,12 <sup>a</sup> ± 0,20	0
180	274 <sup>d</sup> ± 10	934 <sup>e</sup> ± 10	141 <sup>b</sup> ± 10	74 <sup>d</sup> ± 10	415 <sup>c</sup> ± 10	1008 <sup>d</sup> ± 10	2,82 <sup>b</sup> ± 0,30	0

Wartości oznaczone różnymi literami różnią się istotnie — *Values marked with different letters differ significantly*

R — karotenoidy oraz barwa ogólna z uwzględnieniem w lipidach rozproszenia typu Rayleigh'a  
*carotenoids and general colour including the Rayleigh distraction in lipids*

N — karotenoidy oraz barwa ogólna obliczana zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30  
*carotenoids and general colour calculated according to the Polish Oil Industry Standard BN 868050-30*

W przypadku nasion również dla chlorofilu zanotowano różnice w metodach oceny jego zawartości. Dla nasion ocenianych z rozproszeniem wielkości mieściły się w przedziale od 174 do 274, a zgodnie z Normą Branżową BN 868050-30 od 218 do 402. Znaczne różnice pomiędzy sposobami oceny zawartości barwników chlorofilowych i karotenoidowych miały bezpośrednie przełożenie na barwę ogólną. Barwa ogólna mierzona z uwzględnieniem rozproszenia zawierała się w przedziale od 321 do 627, natomiast mierzona zgodnie z Normą Branżową od 466 do 1191 i takie wartości barwy ogólnej podają również inni autorzy zajmujący się tym problemem. W nasionach stwierdzono również więcej chlorofilu typu *a* od 2,67 do 3,44  $\mu\text{g}/\text{ml}$  a obecność chlorofilu typu *b* zanotowano w większej ilości próbek.

Problematyczny jest zanotowany wzrost ilości barwników po traktowaniu nasion podwyższoną temperaturą. Podobną zależność stwierdził również w swoich badaniach Zadernowski i in. (1994). Wątpliwości budzi szczególnie fakt wzrostu zawartości chlorofilu w suszonych nasionach, bowiem wiadomo, że jest on bardzo wrażliwy zarówno na działanie światła, jak i podwyższonej temperatury. Wyjaśnienie tego zjawiska byłoby możliwe dopiero po badaniach uwzględniających szczegółową analizę produktów rozpadu chlorofilu. Jest jednak oczywiste, że podwyższona temperatura (ponad  $120^{\circ}\text{C}$ ) wpływa niekorzystnie na barwę oleju, a powstające wówczas wolne rodniki działają ujemnie na zdrowie konsumentów.

Temperatura  $120^{\circ}\text{C}$  wydaje się zatem być górną bezpieczną granicą suszenia nasion rzepaku. Jej przekroczenie powoduje prawdopodobnie powstawanie dużej ilości wolnych rodników. Poza tym olej traci znaczną ilość karotenoidów będących prekursorami witamin, a więc jest produktem o mniejszej wartości spożywczej.

## Wnioski

---

- Przeprowadzone badania wykazują, że niewłaściwe suszenie nasion rzepaku wywołuje zmiany zarówno w składzie jak i zawartości barwników. Pozorny wzrost ilości barwników podczas suszenia oceniany na podstawie pomiaru wielkości absorbancji jest wywołany prawdopodobnie produktami rozpadu składników nasion.
- Wzrost temperatury suszenia nasion rzepaku wpłynął ujemnie na barwę oleju. Najbardziej niekorzystne zmiany zachodziły w oleju pochodzącym z nasion suszonych w temperaturze powyżej  $120^{\circ}\text{C}$ .
- Poszukiwanie optymalnej temperatury suszenia nasion rzepaku powinno być oparte również o zmiany w zawartości barwników.

## Conclusion

---

- The conducted research show that improper handling of seeds of winter oilseed rape during the drying process results in the negative changes both in the composition as well as the quantity of pigments. The observed increase of pigment content can be explained in terms of the appearance of thermal-induced degradation products of the chlorophyll and carotenoid or other seed components.
- The increase of drying temperature had the negative effect on the oil colour. This was observed especially for the oil from rape seeds dried at the temperatures above 120°C.
- The search for the optimal drying temperature for the seeds of oilseed rape should take into account also changes of pigment compounds.

## Literatura

---

- Daun J.K. 1987. Chlorophyll in Canadian Canada and Rapeseed and its role in grading. 7th International Rapeseed Congress, Poland, 1451-1456.
- Fornal J., Jaroch R., Kaczyńska B., Ornowski A. 1989. The influence of hydrothermal treatment of rapeseeds on their selected physical properties and ability to crush during grinding. *Fat Sci. Technol.* 94, 5: 192-196.
- Fornal J., Sadowska J., Jaroch R., Kaczyńska B., Winnicki T. 1994. Effect of drying of rapeseeds on their mechanical properties and technological usability. *International Agrophysics* 8 (2): 215-224.
- Kozłowska H., Nowak H., Zadernowski R. 1988. Rapeseed hulls fat characteristics. *Fat Sci. Technol.* 6: 216-219.
- Krygier K., Obiedziński M., Ratusz K. 1996. Wpływ procesu bielenia na jakość oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. *Rośliny Oleiste XVII* (2): 455-459.
- Krygier K., Wroniak M., Grześkiewicz S. 2000. Badania wpływu zawartości nasion uszkodzonych na jakość oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. *Rośliny Oleiste XXI* (2): 587-596.
- Mińkowski K., Schubert I. 1984. *Tłuszcze Jadalne XXII*: 16-23.
- Sionek B. 1997. Oleje tłoczone na zimno. *Roczniki PZH* 48: 283-293.
- Sujak A., Okulski W., Gruszecki W.I. 2000. *Biochim. Biophys. Acta* 1509: 255-263.
- Tys J., Rybacki R. 2001. Rzepak – jakość nasion. Procesy zbioru, suszenia, przechowywania. *Acta Agrophysica* 44, IA PAN.
- Tys J. 1997. Czynniki kształtujące właściwości agrofizyczne rzepaku. *Acta Agrophysica* 6, IA PAN.
- Young A.J. 1999. Occurrence and Distribution of carotenoids in photosynthetic systems, in: A.J. Young G., Britton (Eds.) *Carotenoids in Photosynthesis*, Chapman and Hall, 16-72.
- Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Lossow B., Markiewicz K. 1994. Technologia tłoczenia oleju z obłuskiwanych nasion rzepaku. *Rośliny Oleiste XV* (1): 171-178.