

Małgorzata Jerzewska, Stanisław Ptasznik
Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie

Ocena występujących na rynku krajowym olejów rzepakowych pod względem zmienności składu kwasów tłuszczowych

Evaluation of domestic rapeseed oils as regards the variability of fatty acids composition

Słowa kluczowe: niskoerukowy olej rzepakowy, analiza chromatograficzna, skład kwasów tłuszczowych, izomery geometryczne, analiza statystyczna, współczynnik zmienności.

Key words: low erucic rapeseed oil, chromatographic analysis, fatty acids composition, geometrical isomers, statistical analysis, variability coefficient.

Profil składu kwasów tłuszczowych, z dominującym układem kwasów osiemnastowęglowych $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ i $C_{18:3}$ powoduje, że olej rzepakowy jest bogatym źródłem kwasów mono- i poli-enowych z korzystnymi pod względem żywieniowym proporcjami kwasów tłuszczowych (KT) mononienasyconych — MUFA oraz wielonienasyconych — PUFA o konfiguracji (n-6) i (n-3). Dzięki wysokiej zawartości kwasu oleinowego ($C_{18:1}$) olej rzepakowy jest relatywnie zbliżony do cenionego oleju z oliwek. Warunki technologiczne przerobu nasion rzepaku i rafinacji oleju wpływają decydująco na jego walory użytkowe i żywieniowe. Stąd kontynuowano badania nad charakterystyką składu kwasów tłuszczowych dostępnych na rynku krajowym niskoerukowych olejów rzepakowych pochodzących od różnych rodzimych producentów. Badaniom poddano łącznie 20 prób olejów, po 6 miesiącach przechowywania od daty wyprodukowania, badając zmienność składu kwasów tłuszczowych. Przeprowadzono analizę GLC estrów metylowych KT. Przeprowadzono ocenę statystyczną, zgodnie z normą ISO 5725, ze szczególnym uwzględnieniem kryterium współczynnika zmienności. Jego zróżnicowane wartości wystąpiły najwyraźniej w obrębie izomerów potrójnie nienasyconego kwasu $C_{18:3}$, na co miały wpływ również warunki produkcji oleju.

Presently there are no doubts about high nutritional value of natural low erucic rapeseed oils in our feeding. Thanks to its profile of fatty acids composition with predominant 18-carbons system $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ and $C_{18:3}$ — rapeseed oil is a rich source of mono- and polyenic acids. The proportion of monounsaturated acids — MUFA and polyunsaturated acids — PUFA with (n-6) and (n-3) configuration is very good too. Moreover, the rapeseed oil corresponds with highly valued olive oil because of its oleic acid ($C_{18:1}$) content. Conditions of industrial seeds processing and oils refining affect quality of product. Hence — the investigation on characteristics of 20 fresh samples of rapeseed oils (6 types of different commercial marks) from domestic producers was continued. The methyl esters of fatty acids to GLC analysis were determined on HP 6890 apparatus by FID, with high-polar 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m capillary column BPX 70 and injection of test sample in split system, under helium as carrier gas. Average fatty acids composition was statistically estimated, especially taking coefficient of variability (CV) into consideration, according to ISO 5725:1986, verified in 1994. The greatest value of CV for the $C_{18:3}$ isomers was observed because of linolenic acid sensitive nature to production conditions.

Wprowadzenie

Liczne badania potwierdzają fakt, że nasycone tłuszcze, tak zwierzęce jak i roślinne, stwarzają ryzyko powstawania chorób serca, zwłaszcza choroby wieńcowej — wpływając na poziom cholesterolu w osoczu krwi (Ackman 1990, Diepenbrock i Wilson 1987, Ziemiański i Topolowska 1991, Murawa i in. 1997). Przede wszystkim odpowiedzialne są za to kwasy nasycone z 12÷16 atomami węgla w łańcuchu, a więc laurynowy, mirystynowy i palmitynowy. W niekorzystnym oddziaływaniu głównie chodzi o wzrost zawartości niskocząsteczkowej postaci tego związku, tzw. LDL (*low density lipoprotein cholesterol*). Generalnie głoszona jest teza: „nasycone kwasy tłuszczowe podnoszą twój cholesterol, który podnosi twój LDL-cholesterol, który może wywoływać choroby serca” (Mannion 1996). Ograniczając spożycie tłuszczów ogółem należy zachować równowagę, aby nie redukować udziału bardziej pożądanego wysokocząsteczkowego HDL (*high-density lipoprotein cholesterol*), a tym bardziej niezbędnych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), które obok innych ważnych funkcji spełniają rolę nośnika dla rozpuszczalnych w nich witamin A, E i K. Zdrowy organizm może wytwarzać swoje własne kwasy tłuszczowe, ale tylko nasycone i jednonienasycone — jednak NNKT syntetyzowane przez rośliny i ryby, jak linolowy i kwasy typu omega-3 (czy też n-3: pierwsze podwójne wiązanie jest przy trzecim atomie węgla licząc od grupy CH₃), trzeba dostarczać z dietą.

Wielu naukowców entuzjastycznie odnosi się zwłaszcza do kwasów typu n-3. Istnieje szereg dowodów na to, iż kwasy tłuszczowe tego typu pochodzące ze źródeł roślinnych mogą być właśnie tak cenne jak olej z ryb, z tym jednak, że trzeba ich spożywać znacznie więcej. Jest to, jak argumentują, bardziej celowe w zmniejszaniu ryzyka schorzeń kardiologicznych niż ograniczenie konsumpcji tłuszczów nasyconych (O’Carroll 1996).

O ile pogląd, iż spożywanie nadmiernej ilości tłuszczów nasyconych stwarza zagrożenie zdrowia poprzez podwyższenie poziomu cholesterolu w serum i koagulację krwi znajduje licznych zwolenników, o tyle stwierdzenie takie w odniesieniu do *trans* izomerów, powstających głównie w warunkach produkcyjnych olejów i tłuszczów — nie jest tak ewidentne (Raport Europejski 1995). I choć zawartość tych związków nie jest już tak demonizowana, to jednak w krajach zachodnich stanowią one około 6% wkładu spożywanych tłuszczów, głównie w postaci *trans* C_{18:1} oraz małej ilości mieszanych izomerów *cis/trans* C_{18:2} (Mannion 1996).

Wysokie walory żywieniowe naturalnego oleju rzepakowego z chwilą wprowadzenia odmian nasion podwójnie ulepszonych nie podlegają już żadnej kwestii. Charakterystyczną cechą oleju rzepakowego niskoerukowego, identyfikującą go w pewien sposób, jest dominujący w jego profilu układ C_{18:1}

i C_{18:3}, obok całkiem wyraźnie zaznaczonego kwasu C_{18:2}. Wysoka zawartość kwasu oleinowego, czym przypomina ceniony z tego względu olej z oliwek, wyróżnia go tylko pozytywnie.

Tak więc, obok oleju sojowego i słonecznikowego, olej rzepakowy jest szczególnie bogaty w kwasy polienowe i dzięki temu jego obecność w diecie sprzyja obniżeniu poziomu cholesterolu we krwi. Stosunkowo niski w jego składzie udział kwasów nasyconych (około 5%), w tym palmitynowego, dodatkowo nie powoduje wzrostu ciśnienia tętniczego tego najważniejszego płynu ustrojowego w organizmie ludzkim. Również wzajemne proporcje kwasów mono- enowych (MUFA — *Monounsaturated Fatty Acids*) do wielonienasyconych (PUFA — *Polyunsaturated Fatty Acids*): (n-6) i (n-3) układają się w nim korzystnie z żywieniowego punktu widzenia.

Aby wymienione wyżej pożądane właściwości oleju rzepakowego nie ulegały uszkodzeniu i jak najdłużej zachowały swoje walory — ważne są warunki technologiczne, w których jest on produkowany. W prawidłowo prowadzonym procesie rafinacji (z udziałem między innymi wysokiej temperatury) nie dochodzi do zjawiska izomeryzacji pozycyjnej, powodującej zmiany chemiczne i fizykochemiczne w układzie wiązań podwójnych, a ma miejsce wyłącznie izomeryzacja geometryczna, zachowująca naturalny układ wiązań etylenowych na tej samej pozycji (Dokument ISO/TC 34, 1995; Jerzewska i Ptasznik 1999). Dzięki temu, choć zjawisko elaidynizacji, czyli przejścia kwasu oleinowego z konfiguracji *cis* w formę *trans* występuje, to jednak w olejach rafinowanych nie dochodzi z tego powodu do głębszych zmian fizykochemicznych, charakteryzujących się na przykład podwyższeniem temperatury topnienia i zmianą konsystencji, co wyraźnie obserwuje się w procesie uwodorniania. Jak ważne są parametry produkcji świadczy fakt, że już proste ogrzewanie kwasu oleinowego w temperaturze 180°C wywołuje izomeryzację geometryczną na poziomie 8%, chociaż nie posiada on podwójnych wiązań sprzężonych, łatwiej podlegających przemianom niż pojedyncze wiązanie tego kwasu (Eckey 1954). Należy ponadto dążyć, aby dalsze doskonalenie metod hodowli miało ciągle swoje trwałe miejsce, gdyż zmiany genetyczne odmian rzepaku mogą jeszcze bardziej modyfikować jego skład kwasów tłuszczowych w pożądanym kierunku.

Cel i zakres pracy

W pracy przeprowadzono badania dostępnych na rynku rafinowanych olejów rzepakowych celem określenia, na ile charakterystyka składu kwasów tłuszczowych może je różnić, bądź czynić standardowymi w zakresie jedno- i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z uwzględnieniem zawartości izomerów geometrycznych.

Material i metodyka pracy

Badaniom poddano łącznie 20 próbek rafinowanych olejów rzepakowych, po sześciu miesiącach przechowywania od daty ich wyprodukowania, podczas gdy termin ich przydatności do spożycia upływał po 12 miesiącach. Według deklaracji producentów oleje pozyskano z nasion odmiany niskoerukowej. W okresie badań, były one dostępne na rynku i pochodziły wyłącznie z produkcji sześciu krajowych zakładów tłuszczowych. Ich nazwy handlowe oraz ilości przypadkowo zakupionych butelek (od 3 do 4 sztuk reprezentujących dany olej) — zamieszczone są w tabeli 2.

Analizę chromatograficzną GLC na kolumnie kapilarnej z wysokopolarną fazą stacjonarną w temperaturze programowanej, wykonywano na aparacie HP 6890 z oprogramowaniem *ChemStation*, stosując warunki i parametry rozdziału przedstawione w tabeli 1.

Wszystkie triacyloglicerole badanych próbek olejów przed naniesieniem na kolumnę były przeprowadzane w estry metylowe (w stężeniu ≈ 7 mg/ml) według procedury zalecanej przez normę PN-ISO 5509 (1996) z odstępstwem w użytym katalizatorze reakcji (chlorek tionylu w miejsce trójfluorku boru) (Grześkiewicz i in. 1996).

Wyniki i ich omówienie

Przedstawiając uzyskane wyniki, należy nadmienić, że pięć spośród badanych olejów wyprodukowano z zastosowaniem klasycznej technologii rafinacji tłuszczów, aczkolwiek różniące się parametrami procesu zależnie od danego zakładu.

Poddane więc były alkalicznemu odkwaszeniu, bieleniu prowadzonemu z udziałem adsorbenta aktywowanego kwasowo w temperaturze do 95°C przez około 30 min, dezodoryzacji przebiegającej w temperaturze nie przekraczającej 220°C i pod zmniejszonym ciśnieniem. Olej pochodzący z szóstego zakładu, który jako jedyny stosuje technologię rafinacji fizycznej również został początkowo włączony do puli badanych prób. Na tej podstawie pełny skład kwasów tłuszczowych poszczególnych olejów otrzymany w przyjętych warunkach prowadzenia analizy GLC, uśredniono bez odrzucania wartości ekstremalnych. W jednej pojedynczej analizie otrzymuje się szczegółowe dane o wszystkich obecnych w próbce typach kwasów: SAFA (nasycone), MUFA (jednonienasycone), PUFA (wielonienasycone) oraz zawartości izomerów *trans* w małych i dużych ilościach (dość dokładnie rozdzielonych, jeśli znajdują się w próbce). Pozwala to na uniknięcie stosowania łączonych technik rozdziału GLC-HPLC z kolumną srebrowaną (Jerzewska 1998). W zasadzie jedynym minusem powyższej analizy jest dość długi czas oznaczania, równy 68,5 min.

Tabela 1

Warunki i parametry oraz charakterystyka kolumny kapilarnej zastosowane w analizie chromatograficznej składu kwasów tłuszczowych badanych niskoerukowych olejów rzepakowych — *Conditions, parameters and characteristics of capillary column in GLC analysis of fatty acids composition of investigated low erucic rapeseed oils*

(fragmenty oryginalnego wydruku z aparatu)

HP6890 GC METHOD			
OVEN			
Initial temp: 140 °C (On)			
Initial time: 1.00 min			
Ramps:			
#	Rate	Final temp	Final time
1	10.00	165	1.00
2	0.50	180	2.00
3	1.00	210	2.00
4	0.0 (Off)		
Post temp: 140 °C			
Post time: 0.00 min			
Run time: 68.50 min			
FRONT INLET (UNKNOWN)			
Mode: Split			
Initial temp: 210 °C (On)			
Pressure: 21.0 psi (On)			
Split ratio: 50:1			
Gas type: Helium			
COLUMN 1			
Capillary Column			
Model Number: sgc BPX70 0.25			
70%cyanopropyl			
Max temperature: 270 °C			
Nominal length: 60.0 m			
Nominal diameter: 250.00 µm			
Nominal film thickness: 0.25 µm			
FRONT DETECTOR (FID)			
Temperature: 250 °C (On)			
Hydrogen flow: 25.0 mL/min (On)			
Air flow: 300.0 mL/min (On)			
Flame: On			

Tabela 2

Wyniki oceny statystycznej najważniejszych kwasów tłuszczowych w indywidualnych próbach badanych niskoerukowych olejów rzepakowych (wg ISO 5725: 1986, weryfikowanej 1994) — *Effects of statistic analysis of the most significant fatty acids in individual samples of estimated low erucic rapeseed oils*

Symbol oleju i ilość prób — *Oil symbol & samples number* :

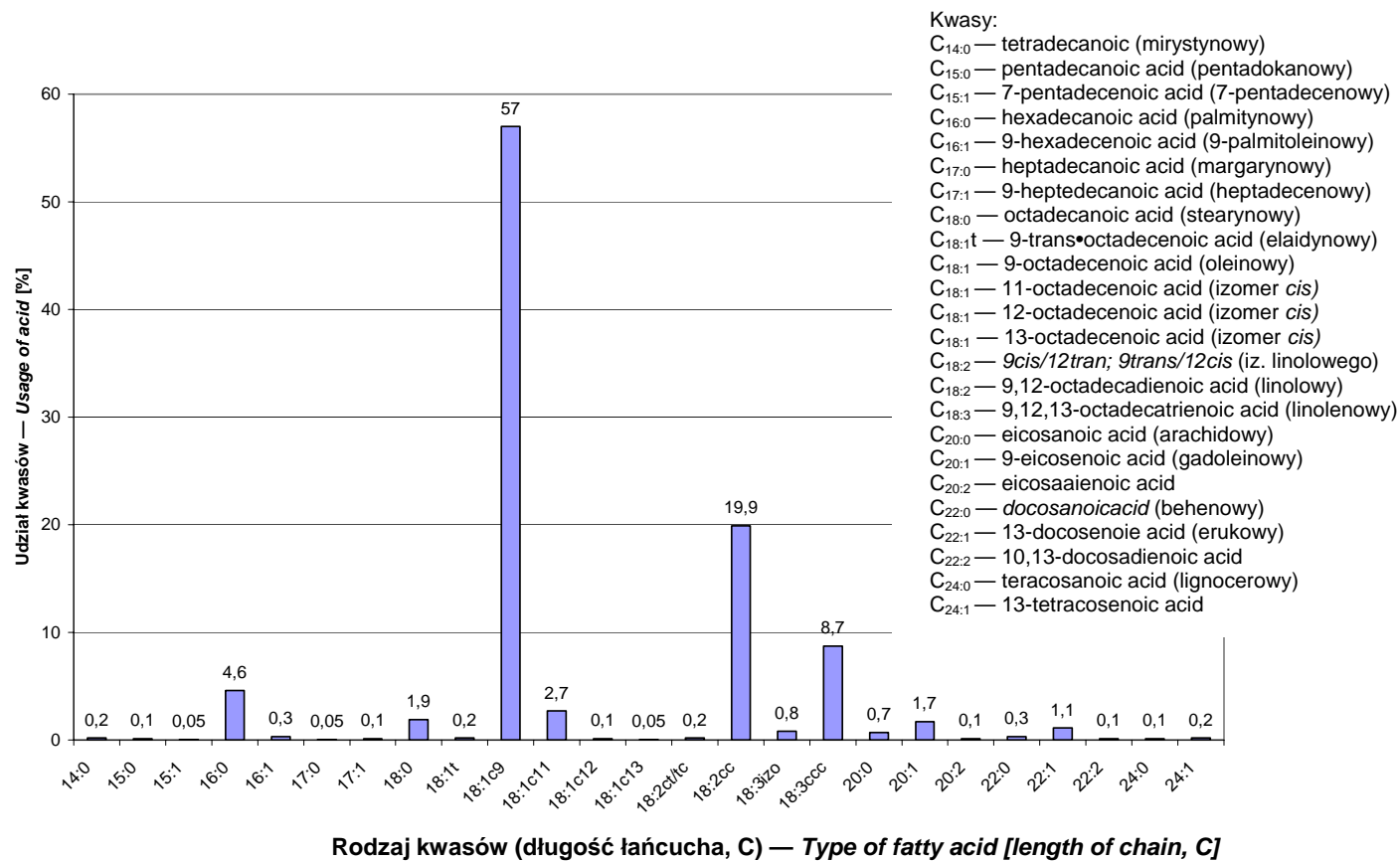
I – Kama 3, II – Bartek 4, III – Kujawski 4, IV – Olvit 3, V – Beskidzki 3, VI – Sudecki 3

	Olej <i>Oil</i>	Rodzaj kwasu — <i>Type of fatty acid</i>										
		16:0	18:0	18:1t	18:1 c9 c11	18:2 ct/tc	18:2 cc	Σ 18:3 izo	18:3 ccc	20:0	Σ 20:1	Σ 22:1
Średnia wartość <i>Mean</i> [% (m/m)]	I	4,7	1,9	0,1	61,5	0,1	17,2	0,3	8,8	0,3	2,1	1,7
	II	4,8	1,8	0,05	57,6	0,2	20,1	0,5	9,7	0,4	2,2	1,8
	III	4,9	1,7	0,05	60,2	0,05	19,1	0,3	8,5	0,2	0,8	0,7
	IV	4,6	1,8	0,1	62,0	0,1	18,1	0,4	7,6	0,5	2,2	1,2
	V	4,5	1,9	0,05	60,0	0,05	19,3	0,2	9,4	0,2	1,3	0,3
	VI	5,0	2,1	0,1	59,2	0,2	17,4	1,4	6,8	1,3	1,8	0,8
Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i> [% (m/m)]	I	0,178	0,09	0,02	0,967	0,04	1,887	0,711	0,801	0,202	0,326	2,026
	II	0,218	0,04	0,02	1,496	0,08	1,241	0,425	0,580	0,323	1,031	0,932
	III	0,228	0,15	0,03	2,889	0,11	1,997	0,512	1,203	0,701	0,635	1,181
	IV	0,209	0,06	0,02	1,139	0,06	2,419	0,322	0,381	0,253	0,253	0,398
	V	0,171	0,03	0,02	0,792	0,03	0,987	0,196	0,246	0,104	0,212	0,190
	VI	0,301	0,18	0,04	3,097	0,16	2,597	1,003	1,622	0,941	0,197	0,523
Powtarzalność <i>Repeatability</i> (2,8×S) [% (m/m)]	I	0,49	0,25	0,06	2,71	0,11	5,28	1,99	2,24	0,57	0,91	5,67
	II	0,61	0,11	0,06	4,18	0,22	3,47	1,19	1,62	0,90	2,89	2,61
	III	0,64	0,42	0,08	8,09	0,31	5,59	1,43	3,37	1,96	1,78	3,31
	IV	0,58	0,17	0,06	3,19	0,17	6,77	0,90	1,07	0,71	0,71	1,11
	V	0,48	0,08	0,06	2,22	0,08	2,76	0,54	0,69	0,29	0,59	0,53
	VI	0,84	0,50	0,11	8,67	0,45	7,27	2,80	4,54	2,63	0,55	1,46
Współczynnik zmienności <i>Coefficient of variation</i> [%]	I	3,79	4,73	20,00	1,57	40,00	10,97	>100	9,10	67,33	15,52	>100
	II	4,54	2,22	40,00	2,59	40,00	6,17	85,00	5,98	80,75	46,86	51,78
	III	5,07	8,82	60,00	4,80	>100	10,50	>100	14,15	>100	79,38	>100
	IV	4,54	3,33	20,00	1,83	60,00	13,36	80,50	5,01	50,60	11,50	33,17
	V	3,80	1,58	40,00	1,32	60,00	5,11	98,00	2,61	52,00	16,30	63,33
	VI	6,02	8,57	40,00	5,23	80,00	14,87	71,64	23,85	72,38	10,94	65,38

Na diagramie (rys. 1) przedstawiono charakterystykę 20 olejów (z sześciu zakładów) badanych pod względem średniego składu kwasów tłuszczowych, traktując je jak gdyby stanowiły jedną populację modelową. Widać tu dobitnie dominujące w oleju rzepakowym kwasy: oleinowy, linolowy i linolenowy. Ich łączny udział w wykazanym zestawie wynosi 85,6%. Czulość analizy pozwala wykryć kwasy $C_{15:0}$ i $C_{15:1}$, a także $C_{17:0}$ i $C_{17:1}$ — w ilościach $0,05 \pm 0,1\%$. Kwasy, takie jak palmitynowy i stearynowy w swym średnim składzie uzyskanym z 20 olejów nie przekroczyły granic zwykle dla tych kwasów spotykanych i wyniosły odpowiednio 4,6 oraz 1,9%. Zgodnie z oczekiwaniami, izomery *trans* kwasu oleinowego wystąpiły w postaci pojedynczego piku, prawdopodobnie $C_{18:1t9}$, gdyż taki izomer zwykle dominuje w tej konfiguracji geometrycznej przy wyższych stężeniach tych związków i wyniósł średnio 0,2%. Następnie, po największym procentowo (57,0) $C_{18:1c9}$ wykazane na chromatogramie kolejne czasy retencji pozwoliły zidentyfikować naturalny izomer *cis11* w ilości 2,7% oraz czytelne wielkości izomerów *cis12* i *cis13* kwasu oleinowego na poziomie $0,05 \pm 0,1\%$. Również typowy układ izomerów *cis/trans* i *trans/cis* (w skrócie *ct/tc*) kwasu linolowego pojawił się niemal w równej proporcji o łącznej sumie 0,2%. Wolff w swoich badaniach (1992) udowadnia, iż para izomerów *ct* jest nieznacznie większa niż *tc*; podobne dane uzyskaliśmy w naszych pracach, obecnych i wcześniejszych (Jakubowski i in. 1994, Jerzewska i Ptasznik 1999).

Zawartość kwasu $C_{18:2}$ wyniosła 19,9%, zaś suma izomerów geometrycznych $C_{18:3}$, tzw. „izo” – 0,8%. Niezmieniony wskutek izomeryzacji kwas $C_{18:3ccc}$ wykazał średnią zawartość 8,7%. W kwasach z dłuższym łańcuchem węglowym, mono-enowych i polienowych ($C_{20:0}$, $C_{20:1}$, $C_{20:2}$, $C_{22:0}$, $C_{22:2}$, oraz $C_{24:0}$, $C_{24:1}$) nie zaobserwowano odchyłeń w ich zawartościach. Bardzo ważny w kwalifikowaniu oleju rzepakowego — kwas erukowy $C_{22:1}$ wykazywał wahania od 0,3 do 1,7%, które po sprowadzeniu do wartości średniej ustabilizowały się na poziomie 1,1%.

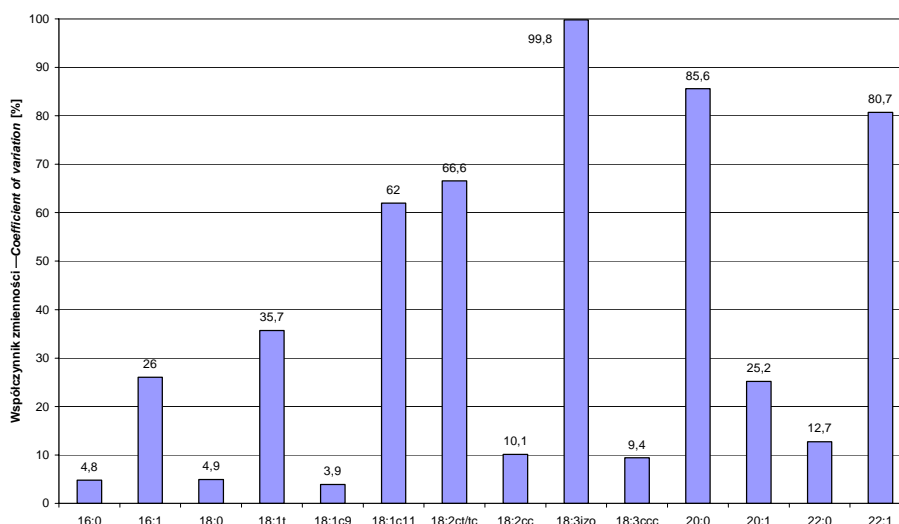
Dla uzyskania pełnego obrazu zmienności składu kwasów tłuszczowych w badanych handlowych olejach rzepakowych poddano analizie statystycznej każdy rodzaj oleju indywidualnie. Z tego punktu widzenia wybrano najbardziej charakterystyczne dla tego typu oleju kwasy, zarazem znaczące ilościowo, jak i z uwagi na aspekty technologiczne (izomery $C_{18:1t}$ i $C_{18:3izo}$), czy wreszcie zdrowotne ($C_{22:1}$). Wybór ten jest poszerzony w stosunku do wymogów ISO, która to organizacja normalizacyjna zaleca w swym dokumencie (ISO/TC 34, 1995) weryfikować jakość rozdziału na podstawie zawartości $C_{16:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, i $C_{18:3}$. W tym konkretnym przypadku chodzi jednak o uzyskanie najbardziej reprezentatywnej, odpowiadającej rzeczywistości charakterystyki naszych olejów handlowych. Dane te, określone zgodnie z wymogami normy ISO 5725 (1986, 1994), zebrano w tabeli 2. Wyliczone wartości dla odchylenia standardowego i powtarzalności układają się generalnie w logiczną całość — im większa zawartość danego kwasu w próbie — tym większy rozrzut wyników w obrębie puli.



Rys. 1. Charakterystyka średniego składu kwasów tłuszczowych badanych handlowych olejów niskoerukowych, (n = 20) — Average fatty acid composition of estimated commercial rapeseed oils

Największy maksymalny błąd przypadkowy obserwujemy w kwasie oleinowym $C_{18:1c9} + c11$ i linolowym $C_{18:2cc}$ — od 2,22% dla oleju V (Beskidzki) do 8,09 (Kujawski) i 8,67% dla oleju VI (Sudeckiego, otrzymanego według odmiennej technologii). Jeśli chodzi o odchylenie standardowe wynosi ono dla poszczególnych olejów od 0,967 (olej I) do 2,889 dla III i 3,097 dla VI (Sudeckiego). Świadczy to o różnorodności materiału biologicznego, jakim są oleje roślinne.

Natomiast standardowość produkcji dostępnych na naszym rynku olejów rzepakowych niskoerukowych w pewnym sensie może uzmysłowić wartość współczynnika zmienności. Wskaźnik ten (diagram na rysunku 2, potraktowany modelowo dla całej zbiorowości i indywidualnie w tabeli 2) wykazuje duże wahania w zaprezentowanym spektrum i może być odzwierciedleniem różnic w produkcji poszczególnych olejów. O takiej możliwości oraz jak warunki wytwarzania kształtują jakość olejów donosi we wspomnianej wcześniej publikacji Wolff (1992).

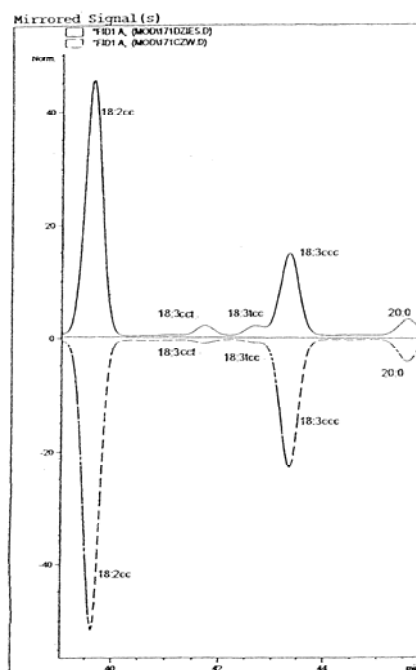


Rys. 2. Wartości współczynnika zmienności poszczególnych podstawowych kwasów tłuszczowych w badanych handlowych olejach niskoerukowych ($n = 20$) — *Coefficient of variation of individual basic fatty acids of estimated commercial rapeseed oils*

Dużym błędem względnym charakteryzuje się kwas erukowy, a właściwie suma jego izomerów, która jest rzędu 81% — w wariacie modelowym (rys. 2) i nawet powyżej 100% dla rzeczywistej zbiorowości, tak jak ma to miejsce w oleju I i III. Można to łączyć z ogólnie znanymi faktami niejednorodności surowca (pochodzenie nasion rzepaku z odmian nisko- i wyżej erukowych) oraz miesza-

niem się olejów w warunkach produkcyjnych. Kwas linolowy ($C_{18:2}$ *9cis12cis*) cechuje się wartością około 10% w warunkach teoretycznych (rys. 2) i od około 5% do 15% w próbach indywidualnych (tab. 2), co wyjątkowo zgodnie cechuje oba sposoby przyjętej charakterystyki. Szczególnie wysokim błędem względnym wyróżnia się suma izomerów $C_{18:3}$ *izo* i choć ich procentowy udział w całym widmie osiąga 0,8% (rys. 1) — taka zmienność, rzędu około 100% i powyżej (tab. 2), w tym ważnym kwasie z grupy NNKT, może wskazywać na nieprawidłowości w produkcji. W piśmiennictwie (Wolff 1992; Ackman i in. 1974, Devinat i in. 1980, Grandgirard 1987, Płatek i in. 1998, Ptasznik 1998) zwraca się uwagę na występujące w tych okolicznościach zmiany izomeryzacyjne w naturalnym kwasie linolenowym $C_{18:3}$ *ccc*.

W naszym przypadku powyższe zmiany ilustruje chromatogram (rys. 3) przedstawiający zwierciadlane odbicie przykładowo wybranej pary olejów z różną zawartością izomerów o konfiguracji *cct* i *tcc*. Wielu autorów te właśnie izomery wymienia jako dominujące i identyfikowane w największej ilości spośród kilku innych, stanowiące prawie 48% i 42% ogólnej ich masy (Wolff 1992, Jakubowski i in. 1994, Płatek i in. 1998, Ptasznik 1998, Jerzewska i Ptasznik 1999).



Rys. 3. Zwierciadlane odbicie dwóch chromatogramów przykładowo wybranych olejów rzepakowych niskoerukowych, na odcinku łańcucha węglowego w obrębie naturalnego i zizomeryzowanego kwasu linolenowego $C_{18:3}$ *cct* i $C_{18:3}$ *tcc* — *Mirrored signal of two exemplary rapeseed oils between natural and isomeric linolenic acid $C_{18:3}$ *cct* and $C_{18:3}$ *tcc**

Nieco mniejszy udział mają skonfigurowane *ctc* i *tct*. Przy bardzo drastycznych parametrach dezodoryzacji identyfikuje się izomery trójtransowe *ttt*. W wielu publikacjach potwierdza się, iż zjawiska te mają miejsce w czasie tego procesu, jak i podczas bielenia, i im wyższa temperatura oraz dłuższy czas ogrzewania — tym ich przyrost jest wyraźniejszy (Wolff 1992, Grandgirard 1984, Płatek i in. 1998, Ptasznik 1998). Zwraca się też uwagę na błędy występujące w procesie dezodoryzacji, spowodowane zmianami obniżonego ciśnienia oraz przedostawaniem się do instalacji powietrza. W związku z tym skala izomeryzacji kwasu linolenowego może występować od śladowych ilości do 3% i więcej całkowitego składu kwasów tłuszczowych olejów rzepakowych. W przedstawionej pracy w odosobnionym przypadku zawartość izomeru mieszanego *cct* była rzędu 0,4%, a izomeru *tcc* równała się 0,3%, natomiast średni udział wszystkich izomerów geometrycznych tego kwasu wyniósł 0,8% (rys. 1).

Przy niewysokich bezwzględnych zawartościach izomerów *trans* kwasu oleinowego badanych olejów rafinowanych — cechuje je również wysoka zmienność spowodowana warunkami produkcji panującymi w poszczególnych zakładach.

Wnioski

W ocenie zmienności składu kwasów tłuszczowych rafinowanych olejów rzepakowych przebadanych za pomocą GLC, zarówno w wariancie modelowym, jak i w indywidualnej ocenie stwierdzono, iż najwyższym współczynnikiem zmienności charakteryzuje się sumarycznie ujęta wartość izomerów kwasu linolenowego rzędu około 100% i więcej. W tej grupie najbardziej zaznaczone są dwa typy geometrycznych izomerów mieszanych tego kwasu: $C_{18:3}$ *cct* i $C_{18:3}$ *tcc*. Potwierdza to fakt, iż kwas ten jest szczególnie wrażliwy na warunki wytwarzania oleju, a zarazem może świadczyć o błędach w procesie technologicznym, zwłaszcza bieleniu i dezodoryzacji. Dużej zmienności podlega również kwas erukowy $C_{22:1}$, obciążony błędem względnym rzędu 81% — dla uśrednionego składu i dla oleju I oraz III praktycznie niemierzalny — jako wynik pewnej niejednorodności surowca, a także mieszania się różnych olejów w przewodach instalacji przemysłowych. Również w przyczynach technicznych należy upatrywać źródła zaobserwowanych wahań w zawartości izomerów kwasu $C_{20:1}$, $C_{20:0}$, $C_{18:2}$ *ct/tc* czy $C_{18:1}$ *cII*. Wyrównany wysoki współczynnik zmienności charakteryzował izomery *trans* kwasu $C_{18:1}$, a ich średni poziom w badanych rafinatach wyniósł 0,1%. Dobrą standardowością wyróżniają się naturalne kwasy wielonienasycone: linolowy $C_{18:2}$ i linolenowy $C_{18:3}$ ($z \approx 10\%$). Najbardziej stabilnymi okazały się kwasy nasycone $C_{16:0}$, $C_{18:0}$ oraz kwas oleinowy $C_{18:1}$ *c9*, których współczynnik zmienności nie przekroczył w wielu przypadkach wartości 5%.

Olej VI, wyprodukowany w warunkach fizycznej rafinacji — cechował się podwyższonymi atrybutami oceny statystycznej.

Literatura

- Ackman R.G. 1990. Canola fatty acids – an ideal mixture for health, nutritional food use. Chapter 6 in Canola and Rapeseed. Production, Chemistry, Nutrition and Processing technology. Ed. F. Shahidi: Published by Van Nostrand Reinhold, New York: 81-98.
- Ackman R.G., Hooper S.N., Hooper D.L. 1974. *J. Am. Oil Chem.Soc.*, 51: 42.
- Diepenbrock W., Wilson R.F. 1987. Genetic regulation of linolenic acid concentration in rapeseed, *Crop. Sci.*, 27: 75-77.
- Devinat G., Scamaroni, Naudet M. 1980. *Rev. Fr. Corps Gras*, 27: 283.
- Dokument ISO/TC 34/SC 11 N 575. 1995. Projekt Unilever Research Laboratory, Trans fatty Acid Isomers in Oils/Fats.
- Eckey E.W. 1954. *Vegetable Fats and Oils*, Reinhold Publishing Corporation New York, 165-167.
- Grandgirard A., Sebedio J.L., Fleury J. 1984. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61: 1563.
- Grandgirard A., Julliard F. 1987. *Rev. Fr. Corps Gras*, 34: 213.
- Grandgirard A., Julliard F., Prevost J., Sebedio J.L. 1987. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64: 1434.
- Grzeškiewicz S., Jakubowski A., Piłat K., Jerzewska M. 1996. Sposób oznaczania zawartości izomerów geometrycznych i pozycyjnych C_{18:1} w olejach uwodornionych. *Tł. Jad.*, 31, 3-4: 63-76.
- Jakubowski A., Piłat K., Grzeškiewicz S. 1994. Zagrożenia wartości biologiczno-żywniowej tłuszczów przez procesy technologiczne ich wytwarzania. *Tł. Jad.*, 24, 2: 10-22.
- Jerzewska M. 1998. Aspekty oznaczania kwasów tłuszczowych. *Tł. Jad.*, 33, 1-2: 61-73.
- Jerzewska M., Ptasznik S. 1999. Spektrum składu kwasów tłuszczowych rafinowanych olejów rzepakowych z krajowych zakładów przemysłu tłuszczowego, *Rośliny Oleiste*, XX (2): 177-184.
- Mannion P. 1996. Trans Isomers. An End to Fear?. *The World of Ingredients*, 8-9.
- Murawa D., Adomas B., Rotkiewicz D. 1997. Olej i białko nasion rzepaku jarego ze zbioru 1996 w zależności od stosowanych herbicydów. *Rośliny Oleiste*, XVIII (2): 408-413.
- Norma ISO 5725:1986, weryf. 1994. Precision of test methods – Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.
- O'Carroll P. 1996. Innovations in Specialty Oils and Fats. *The World of Ingredients*, 10-13.
- Płatek T., Węgrowski J., Krygier K., Jerzewska M. 1998. Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego. Część IV. Proces odwaniania. *Tł. Jad.*, 33, 3-4: 100-113.
- Polska Norma PN-ISO 5509. 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- Projekt normy ISO/CD 15304. 1996. Animal and vegetable fats and oils – determination of trans fatty acids – Capillary gas liquid chromatography method.
- Ptasznik S. 1998. Zmiany struktury kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w procesie dezodoryzacji. *Tł. Jad.*, 33, 1-2: 33-43.
- Raport Europejski. 1995. Feb. "Trans isomers of oleic and linoleic acids in adipose tissue and sudden cardiac death", *The Lancet*, vol. 345.
- Wolff R.L. 1992. Trans-Polyunsaturated Fatty Acids in French Edible Rapeseed and Soybean Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69 (2): 106-110.
- Ziemlański S., Budzyńska-Topolowska J. 1991. *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa.