

EWA SZUKALSKA

WPLYW KONFIGURACJI GEOMETRYCZNEJ OKTADECENOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W ŻYWNOSCI NA SZYBKOSĆ UTLENIANIA LIPIDÓW

Streszczenie

W pracy dokonano przeglądu literaturowego w zakresie składu kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach, będących składnikami wielu produktów spożywczych. Wykazano, że dominujące są kwasy okta-decenenowe (C18:1), zarówno izomery *cis*, jak i *trans*. Źródłem tych ostatnich są przede wszystkim tłuszcze uwodornione i tłuszcze przeżuwaczy, ale powstają też podczas rafinacji tłuszczów, głównie na etapie odwaniania. Celem pracy było porównanie odporności na utlenianie kwasów okta-decenenowych *cis* i *trans*. Badania prowadzono na estrach metylowych kwasu oleinowego i elaidynowego oraz na częściowo uwodornionych olejach: oliwkowym i rzepakowym podwójnie ulepszonym. W celu uzyskania prób o tym samym stopniu uwodornienia, jednakowej zawartości kwasów 18:1, lecz różnych proporcjach izomerów *cis* i *trans* tych kwasów, uwodornienia prowadzono zarówno na świeżym, jak i częściowo zatrutym siarką katalizatorze niklowym Pricat 9920 lub na katalizatorze nikloowo-siarczkowym Pricat 9908. Do badania odporności na utlenianie stosowano 2 przyspieszone testy: skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i test termostatowy Schaala.

Badania wykazały, że tłuszcze zawierające więcej izomerów *trans* niż *cis* kwasów okta-decenenowych, przy porównywalnych zawartościach kwasów monoenenowych i polienowych, charakteryzują się wyższą odpornością na utlenianie. Upoważnia to do wniosku, że konfiguracja geometryczna kwasów tłuszczowych okta-decenenowych w triacyloglicerolach ma wpływ na szybkość utleniania tłuszczu. W przypadku estrów metylowych kwasu oleinowego i elaidynowego różnice w odporności na utlenianie były nieznaczne.

Słowa kluczowe: kwasy okta-decenenowe, olej oliwkowy i rzepakowy, odporność na utlenianie.

Wprowadzenie

Utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych (KT) w lipidach uważa się za główną przyczynę psucia się wielu artykułów spożywczych. O szybkości utleniania decyduje zarówno stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych, jak i rodzaj wiązań podwójnych (izolowane lub sprzężone, o konfiguracji geometrycznej *trans* lub *cis*).

Kwasy tłuszczowe z wiązaniami sprzężonymi (>2 wiązań podwójnych) utleniają się szybciej niż z izolowanymi. Również bardziej podatne na utlenianie są kwasy z wiązaniami o konfiguracji *cis*. Jednakże prac tych jest niewiele i nie dotyczą one kwasów monoenowych [15].

Nienasycone KT o konfiguracji *trans* występują w tłuszczach przeżuwaczy, w olejach odwonionych oraz w olejach częściowo uwodornionych. W tłuszczach przeżuwaczy izomery *trans* powstają w żwaczu w wyniku biouwodornienia. Ich ilość zazwyczaj nie przekracza 10% i zmienia się w szerokich granicach, np. w tłuszczu mlecznym zależy od sposobu żywienia krów [30] oraz ich rasy [40]. W mięsie przeżuwaczy ilość izomerów *trans* zależy od jego gatunku [25].

W tłuszczach roślinnych, w których kwasy nasycone mają konfigurację *cis*, izomery *trans* powstają podczas procesów rafinacyjnych, głównie – odwaniania [5, 14, 23, 24, 29, 32]. Ich ilość zazwyczaj nie przekracza 2% sumy KT [5, 11, 23, 32] i zależy od czasu i temperatury procesu. Wzrost temperatury powoduje gwałtowny wzrost izomeryzacji, zwłaszcza w obrębie kwasów polienowych (głównie linolenowego - 18:3, w mniejszym stopniu linolowego - 18:2) [11, 14], skutkiem czego tracą one właściwości charakterystyczne dla NNKT.

Jednakże głównym źródłem izomerów *trans* w żywności są tłuszcze częściowo uwodornione – ich zawartość może sięgać ok. 60% zawartości wszystkich KT [11, 20, 33]. Powstają one w wyniku transizomeryzacji, która jest reakcją uboczną, towarzyszącą procesowi wysycania wiązań podwójnych w KT [10]. Ilość izomerów zależy od rodzaju tłuszczu i stopnia jego uwodornienia [36], parametrów procesu, zwłaszcza temperatury [8, 18, 19] i ciśnienia [16], a także od ilości [17], rodzaju stosowanego katalizatora [9] i krotności jego użycia [36]. Największe ilości izomerów *trans* (do 65%) uzyskuje się poprzez uwodornienie na katalizatorach niklowo-siarczkowych, a otrzymane produkty, będące składnikami namiastek masła kakaowego, służą jako polewy cukiernicze [28].

Wszystkie tłuszcze zawierające izomery *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych wchodzi w skład produktów żywnościowych, takich jak: margaryny, szorteningi, słodkie kremy do smarowania pieczywa, produkty mięsne, mleczarskie, piekarskie i cukiernicze, zupy i sosy, czipsy, lody i wiele innych [1, 4, 22, 26, 31, 33, 34, 35]. Również lipidy mleka kobyiego, które jest najlepszym pokarmem dla niemowląt, zawierają izomery *trans* [21, 37].

Głównymi składnikami frakcji *trans* izomerów są kwasy oktadecenowe 18:1 [1, 27, 33, 39], co przedstawiono w tab. 1. *Trans*-polienowe kwasy (18:2 i 18:3) również występują w naszych dietach, lecz w mniejszych ilościach. Obydwie kategorie izomerów są uznawane za niepożądane składniki żywności [3, 35]. Wyjątek stanowią sprzężone dieny kwasu linolowego (CLA – *conjugated linoleic acids*), głównie izomery 9c, 11t i 10t, 12c [2, 12, 13].

Tabela 1

Zawartość kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* (TKT) oraz kwasów C18:1 *trans* [w % całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych] w wybranych produktach spożywczych.

Trans fatty acids (TFA) and *trans* 18:1 acids [as percentage of total fatty acids] in selected food products.

Produkt spożywczy Foodstuffs	Σ TKT Σ TFA	C18:1 <i>trans</i>	Źródło Reference
Czipsy / Chips	0,8÷24,8	0,1÷17,3	39
Ciastka / Cakes	1,5÷42,2	1,5÷41,4	39
Lody / Ice creams	nie oznaczano not detected	0÷19,4	39
Zupy i sosy / Soups and souces	2,4÷35,4	2,3÷34,0	34
Chleb / Bread	0÷16,3	0÷14,9	34
Produkty mleczarskie / Milk products	1,5÷7,9	1,0÷6,3	34
Tłuszcz smaźalniczy świeży z Burger King / Frying fat (new) from Burger King	19,2÷27,4	18,5÷25,5	27
Tłuszcz smaźalniczy świeży z Mc Donald's / Frying fat (new) from Mc Donald's	16,9÷18,7	16,1÷17,0	27
Wybrane margaryny miękkie polskie / Selected polish soft margarines	1,1÷6,9	0,6÷6,7	22
Wybrane margaryny kanadyjskie / Selected canadian margarines	0,9÷44,8	0,2÷37,3	31
Wybrane margaryny bułgarskie / Selected bulgarian margarines	0÷11,2	0÷11,2	26
Wybrane margaryny niemieckie, holenderskie i USA / Selected german, dutch and USA margarines	1,6÷27,9	1,2÷27,2	26
Wybrane margaryny niemieckie / Selected german margarines	0,2÷25,0	0,1÷23,0	34
Wybrane tłuszcze smaźalnicze holenderskie i bułgarskie / Selected dutch and bulgarian shortenings	<0,2÷47,5	0÷47,0	26
Tłuszcze do smażenia i pieczenia / Shortenings	0,1÷38,0	0,1÷30,9	34

Jak wykazano powyżej, głównymi izomerami *trans* obecnymi w żywności, często w dużych ilościach, są kwasy oktadecenowe (18:1). Interesujące było zatem określenie różnic w szybkości utleniania kwasów oktadecenowych w zależności od ich konfiguracji geometrycznej, co jest celem przedstawionej pracy.

Materiał i metody badań

Badania były prowadzone w układzie modelowym – na estrach metylowych kwasu oleinowego (18:1 *cis*) i elaidynowego (18:1 *trans*) oraz na olejach zawierających w swym składzie wysokie stężenia kwasów oktadecenowych, głównie oleinowego, tj. na oleju oliwkowym i rzepakowym:

1. *Oleinian metylu* (o czystości 99,3%) otrzymano z oleju oliwkowego, którego estry metylowe poddano 5-krotnej krystalizacji z metanolem, z zastosowaniem mocznika [38].
2. *Elaidynian metylu* (o czystości 98,5%) otrzymano przeprowadzając handlowy preparat kwasu elaidynowego firmy Biochemicals w estry metylowe.
3. *Olej oliwkowy natywny i uwodorniony*. W celu uzyskania prób o zbliżonej zawartości kwasów oktadecenowych i o zróżnicowanej zawartości izomerów *cis* i *trans* tych kwasów, olej natywny poddano uwodornieniu, stosując katalizator nikłowy (Pricat 9920) o różnym stopniu zatrucia związkami siarki (ITC-allilu). Organiczne związki siarki modyfikują katalizator nikłowy w kierunku kontaktu izomeryzującego, przez co przy tym samym stopniu uwodornienia tworzy się więcej izomerów *trans*. Uwodornienia prowadzono w reaktorze laboratoryjnym typu „dead end” [7] do 3 różnych poziomów nienasycenia oleju, wyrażonych ilością pochłoniętego wodoru: 15, 30 i 45 cm³/g oleju, co odpowiadało obniżeniu liczby jodowej (Δ LJ), odpowiednio, o około 15, 30 i 45 jednostek. Liczbę jodową oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 3961 [42]. Stężenie dodanego ITC-allilu zmieniało się od 0 do 20 ppm siarki.
4. *Olej rzepakowy podwójnie ulepszony bielony i uwodorniony*. Olej uwodorniano na 2 katalizatorach: nikłowym Pricat 9920 i nikłowo-siarczkowym Pricat 9908, w reaktorze laboratoryjnym typu „dead end” do 2 różnych poziomów nienasycenia oleju odpowiadających obniżeniu liczby jodowej o około 20 i 35 jednostek.

Skład kwasów tłuszczowych oznaczano metodą chromatografii gazowej w aparacie Pye-Unicam 4550 z FID. Stosowano kolumnę o długości 30 m i średnicy 0,25 mm z fazą polarną CP Sil 88 (kolumna DB-23 firmy J. & W. Scientific). Temp. kolumny wynosiła 180°C, gazem nośnym był hel. Interpretacja jakościowa KT oparta została na wyznaczonych na podstawie wzorców wartościach równoważnika długości łańcucha. Zawartość izomerów *trans* wyznaczono metodą spektrofotometrii w podczerwieni w aparacie Specord M 80, firmy Carl Zeiss Jena, stosując tzw. metodę odniesienia [6].

Odporność na utlenianie oznaczano metodami zaliczanymi do testów przyspieszonych:

1. Metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (differential scanning calorimetry-DSC), polegającą na rejestracji przez analizator termiczny przemian termicznych, zachodzących w utlenianym tłuszczu. Do badań stosowano aparat firmy Mettler TC 10A. Masa próby wynosiła 10 mg, przepływ tlenu – 100 cm³/min, temp. – 110÷130 (\pm 1)°C. Miarą odporności tłuszczu na utlenianie była, wyznaczona graficznie, długość okresu indukcji.
2. Metodą termostatową (tzw. Schaal test). Próbkami tłuszczu w ilości 30 g napełniano płytki Petriego o średnicy 98 mm i umieszczano w cieplarni, w temp. 63°C. Stosowano cieplarko-suszarkę typu CSL-75 z wymuszonym obiegiem powietrza i

maksymalną nierównomiernością temp. $\pm 2\%$. Obserwacja procesu utleniania polegała na okresowym oznaczaniu liczby nadtlenkowej, zgodnie z normą PN-ISO 3960 [41].

Wyniki i dyskusja

Estry metylowe kwasu oleinowego i elaidynowego poddano testowi skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Różnice w odporności na utlenianie pomiędzy tymi estrami nie występowały lub były małe. Nie zaobserwowano tych różnic w przypadku, gdy utlenianie prowadzono w temp. 120°C . Natomiast w temp. 110°C okres indukcji w przypadku oleinianu metylu wynosił 160 ± 5 min, a elaidynianu był nieznacznie dłuższy, równy 175 ± 5 min. Niższe zakresy temperatury reakcji (105 , 100 i 90°C) powodowały, że utlenianie zachodziło bardzo wolno, krzywa kinetyczna była spłaszczona, przez co odczyt długości okresu indukcji był obarczony dużym błędem.

Dalsze badania prowadzono na triacyloglicerolach, tj. formie, w jakiej najczęściej kwasy tłuszczowe oktadecenowe występują w żywności. W tym celu analizowano oleje bogate w kwas oleinowy – olej oliwkowy i rzepakowy podwójnie ulepszony. Modyfikowano je poprzez uwodornienie tak, by uzyskać zróżnicowane poziomy kwasów C18:1 *trans*.

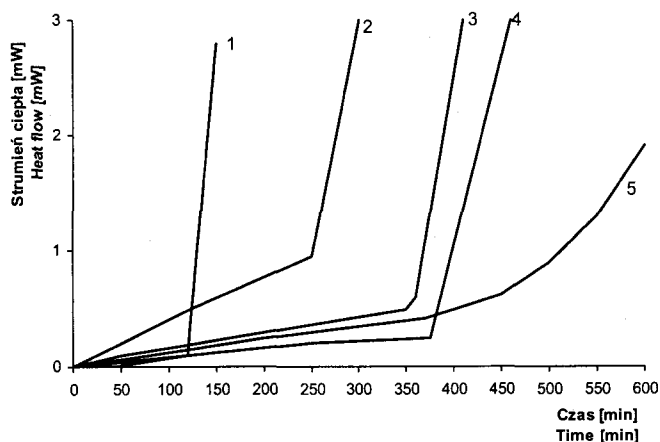
Pierwsze próby wykonano na oleju oliwkowym. Utlenianie oleju natywnego i prób uwodornionych prowadzono metodą DSC w temp. 130°C . Skład 18-węglowych kwasów tłuszczowych i długości okresów indukcji reakcji utleniania oleju przed uwodornieniem i w próbach uwodornionych podano w tab. 2. Podano w niej również tzw. współczynniki odporności, które wyliczano ze stosunku długości okresu indukcji po i przed uwodornieniem oleju. Stanowiły one miarę wzrostu odporności tłuszczu na utlenianie. W celu graficznego zobrazowania zaobserwowanych różnic w odporności na utlenianie, na rys. 1 przedstawiono krzywe kinetyczne utleniania oleju oliwkowego i wybranych olejów uwodornionych do LJ około 64. Różniły się one zawartością izomerów *trans*. Otrzymane wyniki potwierdziły znany fakt, że uwodornienie tłuszczu jest dobrym sposobem podniesienia jego odporności na utlenianie. Im bardziej tłuszcz był uwodorniony, tzn. zawierał mniej kwasów nienasyconych, zwłaszcza polienowych, tym jego odporność była wyższa. Jednakże przy porównywalnym stopniu uwodornienia zależała ona od zawartości w oleju izomerów *trans* kwasów oktadecenowych. Im było ich więcej, tym odporność tłuszczu na utlenianie była wyższa (rys. 1, tab. 2). Wyrażało się to wzrostem długości okresów indukcji oraz wyliczonych na ich podstawie współczynników odporności. Przykładowo, olej uwodorniony do LJ ok. 64 i zawierający 50% kwasów 18:1 *trans* (próba 5.) posiadał prawie dwukrotnie dłuższy okres indukcji (480 min zamiast 260), aniżeli tłuszcz o tym samym stopniu uwodornienia, lecz o zdecydowanie niższej zawartości tych izomerów (20,7% 18:1 *trans* – próba 2.).

Tabela 2

Zawartość 18-węglowych kwasów tłuszczowych w oleju oliwkowym natywnym i uwodnionym oraz okresy indukcji reakcji utleniania (Test DSC, temp. 130°C).
C-18 fatty acids composition of native and hydrogenated olive oil and induction periods of oxidation (DSC test, temp. 130°C).

		Zawartość 18-węglowych kwasów tłuszczowych [%] / Content of C-18 fatty acids [%]										
		Olej oliwkowy uwodniony / hydrogenated olive oil										
Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Olej oliwkowy natywny (LJ=81,0) Native olive oil (IV=81,0)	AH ₂ = 15 cm ³ /g (LJ około 64) / (IV about 64)			AH ₂ = 30 cm ³ /g (LJ około 48) / (IV about 48)			AH ₂ = 45 cm ³ /g (LJ około 32) / (IV about 32)				
		Stężenie siarki [ppm] Concentration of sulphur [ppm]			Stężenie siarki [ppm] Concentration of sulphur [ppm]			Stężenie siarki [ppm] Concentration of sulphur [ppm]				
		0	5	10	20	0	5	10	0	5	10	
Numer próby / Number of sample												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
18:0	2,6 ± 0,1	12,1 ± 0,2	12,0 ± 0,2	13,4 ± 0,2	10,1 ± 0,1	28,7 ± 0,3	29,9 ± 0,2	30,0 ± 0,2	51,9 ± 0,4	46,5 ± 0,3	43,3 ± 0,4	
Σ18:1 <i>cis</i>	70,0 ± 0,7	50,8 ± 0,5	44,1 ± 0,4	35,3 ± 0,3	22,4 ± 0,3	24,0 ± 0,2	17,7 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	
Σ18:1 <i>trans</i>	0,1 ± 0,0	20,7 ± 0,3	26,7 ± 0,3	34,3 ± 0,4	50,0 ± 0,6	31,5 ± 0,5	37,1 ± 0,6	48,6 ± 0,6	28,2 ± 0,4	35,4 ± 0,5	39,1 ± 0,5	
Σ 18:2	10,6 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,1	śl.	0,0	śl.	śl.	
Σ 18:3	0,6 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Okres indukcji Induction period [min]	140 ± 2	260 ± 4	370 ± 5	400 ± 8	480 ± 17	350 ± 5	380 ± 5	460 ± 7	400 ± 5	410 ± 5	480 ± 8	
Współczynnik odporności Coefficient of stability	-	1,9	2,6	2,9	3,4	2,5	2,7	3,3	2,9	2,9	3,4	

Wszystkie wyniki podane w tabeli stanowią wartości średnie z trzech prób ± odchylenie standardowe. Skróty: LJ- liczba jodowa; AH₂ - absorpcja wodoru.
Each value in the table represents the mean ± standard deviation of triplicate analyses. Abbreviation: IV – iodine value; AH₂ – absorption of hydrogen.

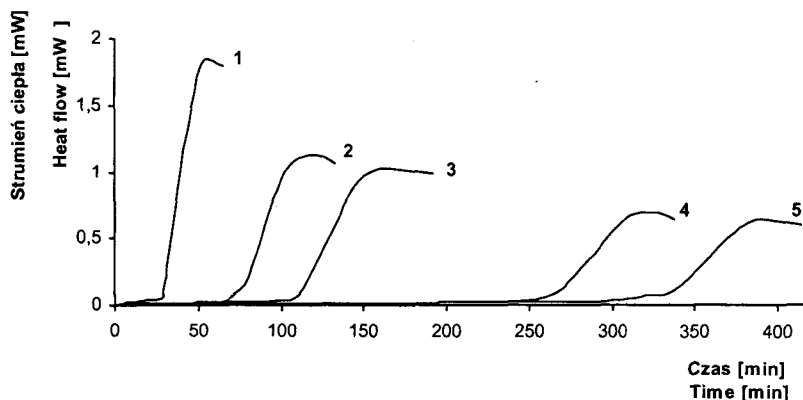


Rys. 1. Krzywe kinetyczne utleniania oleju oliwkowego przed i po uwodornieniu. Test DSC, temperatura 130°C. Próba 1- olej przed uwodornieniem (0,1% 18:1 *trans*); próby 2-5 - oleje uwodornione (Δ LJ ok. 64); 2 – 20,7% 18:1 *trans*, 3 – 26,7% 18:1 *trans*, 4 – 34,3% 18:1 *trans*, 5 – 50,0% 18:1 *trans*.

Fig. 1. Kinetic curves of oxidation of olive oil before and after hydrogenation. DSC test, temperature 130°C. Sample 1 – oil before hydrogenation (0,1% 18:1 *trans*), samples 2-5 – hydrogenated oils (Δ IV about 64); 2 – 20,7% 18:1 *trans*, 3 – 26,7% 18:1 *trans*, 4 – 34,3% 18:1 *trans*, 5 – 50,0% 18:1 *trans*.

Kolejnym obiektem badań był olej rzepakowy podwójnie ulepszony, typowy krajowy surowiec olejarski, produkowany w Polsce w dużych ilościach i uznawany za tłuszcz o wysokiej wartości żywieniowej. Badania prowadzono na oleju niemodyfikowanym oraz częściowo uwodornionym do takiego stopnia nienasycenia, któremu odpowiadało obniżenie liczby jodowej o ok. 20 i 35 jednostek. Zawartość 18-węglowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego przed i po uwodornieniu podano w tab. 3. Zamieszczono w niej dodatkowo zawartość izomerów *trans*, wyznaczoną metodą spektrofotometrii w podczerwieni. Kwasy polienowe (C18:2 i C18:3), mające znaczący wpływ na szybkość utleniania, zostały w dużym stopniu uwodornione i występowały w badanych olejach w niskich, zbliżonych stężeniach. Dotyczyło to zwłaszcza kwasu C18:3, najbardziej podatnego na utlenianie. W tab. 3. podano również długości okresów indukcji reakcji utleniania w teście DSC w temp. 130°C i współczynniki odporności. Na rys. 2. przedstawiono krzywe kinetyczne utleniania badanych olejów powyższą metodą. W badaniach tych najkrótszy okres indukcji (32 min), a więc najniższą odporność na utlenianie miał olej rzepakowy przed uwodornieniem (próba 1.) – jest to oczywiste. Następnie obserwowano 2 „pary” krzywych, tj. próby: 2. i 3. oraz 4. i 5. Pierwsza para – to oleje mniej, a druga – bardziej uwodornione, a zatem ich wyższa odporność na utlenianie również jest oczywista. Natomiast różnice we współczyn-

nikach odporności w poszczególnych „parach”, wynoszące 2,4 i 3,4 („para” 2. i 3.) oraz 8,3 i 10,3 („para” 4. i 5.) można przypisać różnym proporcjom izomerów *cis* i *trans* kwasów oktadecenowych (tab. 3). Oleje z większą ilością izomerów *trans* (próbą 3. w stosunku do 2. i próba 5. w porównaniu z 4.) utleniały się wolniej, czyli były bardziej odporne.



Rys. 2. Krzywe kinetyczne utleniania oleju rzepakowego przed i po uwodornieniu. Test DSC, temperatura 130°C. Próba 1 – olej przed uwodornieniem (0,1% 18:1 *trans*); próby 2-5 – oleje uwodornione; 2 – 9,8% 18:1 *trans*, 3 – 38,1% 18:1 *trans* ($\Delta LJ = 20$), 4 – 33,2% 18:1 *trans*, 5 – 49,1% 18:1 *trans* ($\Delta LJ = 35$).

Fig. 2. Kinetic curves of oxidation of Canola oil before and after hydrogenation. DSC test, temperature 130°C. Sample 1 – oil before hydrogenation (0,1% 18:1 *trans*), samples 2-5 – hydrogenated oils, 2 – 9,8% 18:1 *trans*, 3 – 38,1% 18:1 *trans* ($\Delta IV = 20$), 4 – 33,2% 18:1 *trans*, 5 – 49,1% 18:1 *trans* ($\Delta IV = 35$).

Na rys. 3. przedstawiono zmiany liczby nadtlenkowej tych samych co powyżej prób, uzyskane w teście termostatowym. W tym teście jako miarę odporności tłuszczu przyjęto czas niezbędny do osiągnięcia założonego stopnia utlenienia, wyrażonego liczbą nadtlenkową (LOO). Im ten czas był dłuższy, tym odporność tłuszczu – wyższa. W przypadku oleju niuwodornionego i olejów mniej uwodornionych, tj. prób: 1., 2. i 3. przyjęto LOO = 50 milirównoważników O_2/kg . Osiągnięto ją po, odpowiednio, 2,5, 7 i 15,5 dniach. W odniesieniu do prób: 4. i 5., które z założenia, jako bardziej uwodornione powinny utleniać się wolniej, porównywano czas, po którym LOO = 10 milirównoważników O_2/kg . Wynosił on, odpowiednio, 14 i 23 dni. Otrzymane wyniki, wskazujące na wyższą odporność prób 3. i 5. w stosunku do, odpowiednio, prób 2. i 4. potwierdzają wniosek o różnej podatności na utlenianie izomerów *cis* i *trans* kwasów oktadecenowych w triacyloglicerolach.

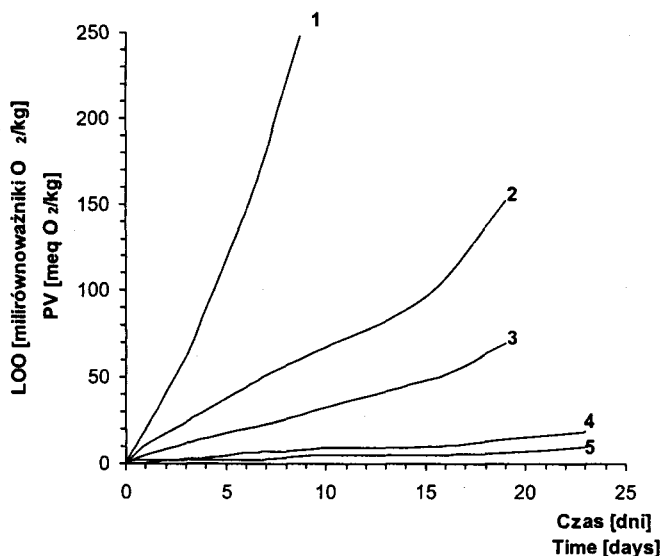
Tabela 3

Zawartość 18-węglowych kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym dwuzerowym natywnym i uwodornionym oraz okresy indukcji reakcji utleniania (Test DSC, temp. 130°C).
C-18 fatty acids composition of native and hydrogenated Canola oil and induction periods of oxidation (DSC test, temp. 130°C).

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Zawartość 18-węglowych kwasów tłuszczowych [%] / Content of C-18 fatty acids [%]					
	Olej rzepakowy natywny Native Canola oil		Olej uwodorniony (Δ LJ = 20) Hydrogenated oil (Δ IV = 20)		Olej uwodorniony (Δ LJ = 35) Hydrogenated oil (Δ IV = 35)	
	Pricat 9920	Pricat 9908	Pricat 9920	Pricat 9908	Pricat 9920	Pricat 9908
Numer próby / Number of sample						
	1	2	3	4	5	
18:0	1,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,3 ± 0,0	10,5 ± 0,2	9,8 ± 0,1	
Σ 18:1 <i>cis</i>	58,3 ± 0,8	63,0 ± 0,6	37,0 ± 0,3	39,6 ± 0,3	23,4 ± 0,2	
Σ 18:1 <i>trans</i>	0,1 ± 0,0	9,8 ± 0,3	38,1 ± 0,4	33,2 ± 0,4	49,1 ± 0,6	
18:2 (9c,12c)	19,6 ± 0,2	7,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	
18:2 (c,t; t,c; t,t)	0,1 ± 0,0	5,1 ± 0,1	9,5 ± 0,2	3,8 ± 0,1	5,3 ± 0,3	
18:3 (9c,12c,15c) izomery 18:3 isomers 18:3	9,3 ± 0,2 0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1 0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1 0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0 0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,1 0,1 ± 0,0	
izomery <i>trans</i> [% elaidynianu metylu] trans-isomer [% methyl elaidinate]	0,9 ± 0,4	21,5 ± 0,3	53,4 ± 0,5	41,0 ± 0,5	61,5 ± 0,9	
Okres indukcji Induction period [min]	32 ± 3	76 ± 5	110 ± 6	265 ± 8	330 ± 10	
Współczynnik odporności Coefficient of stability	-	2,4	3,4	8,3	10,3	

Wszystkie wyniki podane w tabeli stanowią wartości średnie z trzech prób ± odchylenie standardowe. Skróty: LJ – liczba jodowa.
Each value in the table represents the mean ± standard deviation of triplicate analyses. Abbreviation: IV – iodine value.

Otrzymane wyniki badań prowadzonych na olejach bogatych w kwas oleinowy wskazują, że w przypadku wyższej zawartości izomerów *trans* kwasów oktadecenowych (i przy porównywalnym poziomie innych KT) odporność tłuszczu na utlenianie jest wyższa. Można zatem przypuszczać, że izomery *cis* i *trans* kwasów oktadecenowych obecne w triacyloglicerolach utleniają się z różną szybkością.



Rys. 3. Zmiany liczby nadtlenkowej olejów rzepakowych w czasie utleniania. Test termostatowy, temperatura 63°C. Opis prób jak na rys. 2.

Fig. 3. Changes in the peroxide value of Canola oils. Schaal oven test, temperature 63°C. Description of samples is in the figure 2.

Wnioski

1. Ester metylowy kwasu elaidynowego (izomer *trans*) wykazywał podobną lub nieznacznie wyższą odporność na utlenianie w porównaniu z estrem kwasu oleinowego (izomer *cis*).
2. Konfiguracja geometryczna kwasów tłuszczowych oktadecenowych w triacyloglicerolach ma wpływ na odporność na utlenianie tłuszczów, w których są one obecne. Tłuszcze zawierające więcej izomerów *trans* tych kwasów utleniają się wolniej, tzn. są bardziej odporne.

Literatura

- [1] Alonso L., Fraga M., Juarez M.: Determination of *trans* fatty acids and fatty acids profiles in margarines marketed in Spain. J. Am. Oil Chem. Soc., 2000, 77, 131-136.

- [2] Bartnikowska E., Obiedziński M., Grześkiewicz S.: Rola i znaczenie żywieniowe sprzężonych dienów kwasu linolowego. *Przem. Spoż.*, 1999, **7(53)**, 16-18 i 42.
- [3] Bartnikowska E., Obiedziński M.: Działanie nienasyconych kwasów tłuszczowych o konfiguracji *trans* w organizmie. *Czynniki Ryzyka*, 1995, **3/4**, 18-27.
- [4] Baryłko-Pikielna N., Jacórzynski B., Mielniczuk E., Pawlicka M., Daniewski M, Kostyra E.: Dzielne spożycie izomerów *trans* w polskiej racji pokarmowej. *Żyw. Człow. Metab.*, 1998, **35**, 28-41.
- [5] Bruggen P., Duchateau G., Mooren M., Oosten H.: Precision of low *trans* fatty acid level determination in refined oils. Results of a collaborative capillary gas-liquid chromatography study. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, **75**, 483-488.
- [6] Drozdowski B., Hazuka Z.: Oznaczanie zawartości izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie w małych próbach analizowanej substancji. *Tłuszcze Jadalne*, 1975, **19**, 174-178.
- [7] Drozdowski B., Niewiadomski H.: Patent polski nr 88608, 1972. Urządzenie do pomiaru kinetyki i badania mechanizmu procesów przebiegających z wydzielaniem lub pochłanianiem gazów, zwłaszcza procesów chemicznych.
- [8] Drozdowski B., Szukalska E.: Effect of rapeseed oil hydrogenation conditions on *trans* isomers formation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, **102**, 642-645.
- [9] Drozdowski B., Szukalska E.: Selective hydrogenation of rapeseed oils with copper-chromite catalyst. Influence of nickel and inhibitors. *Proc. 16th ISF Congress, Budapest, 1983*, pp.731-743..
- [10] Drozdowski B.: *Lipidy*. W: *Chemia żywności*, praca zbior. pod red. Z. Sikorskiego. WNT, Warszawa 2000, s. 226-231.
- [11] Duchateau G., Oosten H., Vasconcellos M.: Analysis of *cis*- and *trans*-fatty acid isomers in hydrogenated and refined vegetable oils by capillary gas-liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73**, 275-282.
- [12] Fritsche J., Rickert R., Steinhart H., Yurawecz M., Mossoba M., Sehat N., Roach J., Kramer J., Ku Y.: Conjugated linoleic acid (CLA) isomers: formation, analysis, amounts in foods, and dietary intake. *Fett/Lipid*, 1999, **101**, 272-276.
- [13] Gnädig S., Rickert R., Sebedio J., Steinhart H.: Conjugated linoleic acid (CLA): physiological effects and production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2001, **103**, 56-61.
- [14] Henon G., Kemeny Z., Recseg K., Zwobada F., Kovari K.: Deodorization of vegetable oils. Part I: Modelling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **76**, 73-81.
- [15] Hilder M.: Oxidation of oils. In: *Lipid technologies and applications*, ed. F. Gunstone and F. Padley. M.Dekker Inc., New York, 1997, pp. 178-188.
- [16] Hsu N., Diosady L., Graydon W., Rubin L.: Heterogeneous catalytic hydrogenation of canola oil using palladium. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63**, 1036-1042.
- [17] Hsu N., Diosady L., Rubin L.: Catalytic behavior of palladium in the hydrogenation of edible oils. II. Geometrical and positional isomerization characteristics. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66**, 232-236.
- [18] Jakubowski A., Braczko M.: Porównanie poziomu izomeryzacji geometrycznej i pozycyjnej przy uwodornieniu oleju rzepakowego w różnych temperaturach. *Tłuszcze Jadalne*, 1998, **33**, 16-32.
- [19] Jakubowski A., Braczko M.: Wpływ temperatury procesu uwodornienia oleju rzepakowego na przemiany wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w nim zawartych. *Tłuszcze Jadalne*, 1998, **33**, 114-126.
- [20] Jakubowski A., Piłat K., Jerzewska M.: Porównanie sumarycznej zawartości izomerów *trans* i *cis* kwasu C18:1 w uwodornionych olejach rzepakowych z czterech utwardzalni krajowych. *Tłuszcze Jadalne*, 1996, **31**, 100-108.

- [21] Jensen R., McGuire M.A., McGuire M.K.: *Trans* fatty acids in human milk. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2000, **102**, 640-646.
- [22] Jerzewska M., Ptasznik S.: Charakterystyka niektórych margaryn i „mixów” krajowych z uwzględnieniem zmienności składu kwasów tłuszczowych. Rośliny Oleiste, 2001, **1** (22), 221-238.
- [23] Kania M., Żbikowski P., Gogolewski M.: Transizomeryzacja podczas rafinacji oleju sojowego. Acta Sci. Pol. 2002, **1** (2), 47-53.
- [24] Leon-Camacho M., Ruiz-Mendez M., Graciani-Constnte E.: Isomerization of fatty acids during deodorization and physical refining – stripping with nitrogen. Fett/Lipid, 1999, **101**, 290-294.
- [25] Leth T., Ovesen L., Hansen K.: Fatty acid composition of meat from ruminants, with special emphasis on *trans* fatty acids. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, **75**, 1001-1005.
- [26] Marekov I., Tarandjiiska R., Panayotova S., Nikolova N.: Comparison of fatty acid composition of domestic and imported margarines and frying fats in Bulgaria. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2002, **104**, 410-418.
- [27] Ovesen L., Leth T., Hansen K.: Fatty acid composition and contents of *trans* monounsaturated fatty acids in frying fats and in margarines and shortenings marketed in Denmark. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, **75**, 1079-1083.
- [28] Pawłowicz R., Drozdowski B.: Production of cocoa butter replacer from rapeseed oil hydrogenated with fresh and spent nickel catalyst. Pol. J. Food Nutr. Sci., 1999, **8/49**, 81-90.
- [29] Płatek T., Krygier K.: Characteristics of rapeseed oils after refining processes in industrial scale. Roczn. Inst. Przem. Mięś. Tłuszcz., 1998, **35/1**, 171-181.
- [30] Precht D., Molkentin J.: *Trans* unsaturated fatty acids in bovine milk fat and dairy products. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2000, **102**, 635-639.
- [31] Ratnayake W., Pelletier G., Hollywood R., Bacler S., Leyte D.: *Trans* fatty acids in canadian margarines: recent trends. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, **75**, 1587-1594.
- [32] Schwarz W.: Formation of *trans* polyalkenoic fatty acids during vegetable oil refining. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2000, **102**, 648-649.
- [33] Schwarz W.: *Trans* unsaturated fatty acids in European nutrition. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2000, **102**, 633-635.
- [34] Steinhart H., Pfalzgraf A.: Trans-Fettsäuren in Lebensmitteln. Fat Sci. Technol., 1994, **96**, 42-44.
- [35] Stender S., Dyerberg J., Holmer G., Ovesen L., Sandström B.: The influence of *trans* fatty acids on health. Clinical Sci., 1995, **88**, 375-392.
- [36] Szukalska E., Pawłowicz R., Drozdowski B.: Wpływ wielokrotności użycia katalizatora niklowego w procesie uwodornienia tłuszczu na właściwości reologiczne produktu. Tłuszcze Jadalne, 1995, **30**, 3-9 i errata 1995, **30**, 87-89.
- [37] Wolff R., Precht D., Molkentin J.: *Trans*-18:1 acid content and profile in human milk lipids. Critical survey of data in connection with analytical methods. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, **75**, 661-671.
- [38] Zwierzykowski W., Igielska B., Niewiadomski H.: Otrzymywanie bardzo czystych estrów metyloowych nienasyconych kwasów tłuszczowych o 18 atomach węgla w cząsteczce. Roczn. Technol. Chem. Tłuszcz., 1971, **21**, 93-96
- [39] Żęgarska Z., Borejszo Z.: *Trans* fatty acid content of some food products in Poland. J. Food Lipids, 2001, **8**, 271-279.
- [40] Żęgarska Z., Jaworski J., Paszczyk B., Charkiewicz J., Borejszo Z.: Fatty acid composition with emphasis on *trans* C18:1 isomers of milk fat from lowland black-and-white and polish red cows. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2001, **10** (51), 41-44.
- [41] PN-ISO 3960: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlencowej.
- [42] PN-ISO 3961: 1998/ Apl.:1999. Oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej.

GEOMETRIC STRUCTURE OF OCTADECENOIC FATTY ACIDS IN FOODS AND ITS INFLUENCE ON THE OXIDATION RATE OF LIPIDS

S u m m a r y

In this study, literature review about fatty acid compositions of triacylglycerols, which are the main components of many food products, was carried out. The literature shows that octadecenoic acids, both *trans* and *cis* isomers, are the major fatty acids found in food products. The main source of these isomers are hydrogenated and ruminant fats. Also, isomers are formed during the refining of oils, mainly at the deodorization stage.

The aim of the study was to correlate the oxidative stability of *cis* and *trans* octadecenoic fatty acids. Fatty acid methyl esters of oleic and elaidic acids as well as partially hydrogenated oils (olive and Canola oils) were used in the study. The following two accelerated tests used for studying the oxidative stability of fats were used: differential scanning calorimetry (DSC) method and Schaal oven test. The results showed that the geometric configuration of octadecenoic fatty acids of triacylglycerols influenced the oxidative stability of fats. Fats containing higher quantities of *trans* isomers of these fatty acids were more stable. In case of oleic and elaidic acid methyl esters, the difference in oxidative stability was not significant.

Key words: octadecenoic acids, oxidative stability, olive oil, Canola oil. ☒