

Barbara Robak, Marek Gogolewski

Akademia Rolnicza w Poznaniu, Katedra Biochemii i Analizy Żywności

Zmiany fizyko-chemiczne zachodzące w oleju rzepakowym w trakcie ogrzewania w wysokich temperaturach z uwzględnieniem tworzenia się transizomerów kwasów tłuszczowych

Physical and chemical changes occurring in rapeseed oil upon heating at high temperatures taking into account the formation of transisomers of fatty acids

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, ogrzewanie, transizomery kwasów tłuszczowych

Key words: rapeseed oil, heating, transisomers of fatty acids

W pracy badano wpływ podwyższonej temperatury na niektóre zmiany fizyko-chemiczne w oleju rzepakowym, ze szczególnym uwzględnieniem powstawania transizomerów kwasów tłuszczowych. Badania są wstępem do pracy nad wpływem na transizomeryzację smażonych produktów, które zawierają w swym składzie głównie białka i skrobię. Olej rzepakowy ogrzewano w 140–180°C przez 5 dni po 6 godzin dziennie. Zaobserwowano, że wysoka temperatura miała negatywny wpływ na zmiany w składzie kwasów tłuszczowych, szczególnie na zmniejszający się udział wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, a najbardziej kwasu linolenowego. Stwierdzono natomiast niewielki wpływ ogrzewania oleju na tworzenie się izomerów kwasów tłuszczowych. Wartość liczby nadtlenkowej rosła w pierwszych 18 godzinach, a następnie malała. Liczba kwasowa nie wykazywała tendencji zmian. Punkt dymienia mieścił się w dopuszczalnej różnicy do 50°C. Lepkość wzrastała prawie trzykrotnie. Stwierdzono, że w miarę upływu czasu ogrzewania i wzrostu temperatury przydatność technologiczna oleju rzepakowego ulegała zmianie, a jego zalety żywieniowe malały.

The objective of the study was to investigate the influence of increased temperature on some physical and chemical changes in rapeseed oil taking into account the formation of transisomers of fatty acids. Rapeseed oil was heated in 140–180°C for 5 days, 6 hours a day. It was observed that high temperature had a negative influence on the composition of fatty acids, and in particular it resulted in a decreasing content of polyunsaturated fatty acids, and especially of linolenic acid. However, slight influence of oil heating on the formation of isomers of fatty acids was observed. The peroxide value was increasing over the first 18 hours, and then it started to decrease. The acid value did not show trends to change. The smoke point was within the acceptable difference of up to 50°C. Viscosity of oil increased almost threefold. It was concluded that with the increase of the heating time and the increase of temperature, the process value of rapeseed oil was changed, and its nutritional advantages decreased.

Wstęp

Rafinowany olej rzepakowy obecny na krajowym rynku olejów jadalnych, jest produktem szeroko akceptowanym przez konsumentów. Jest wskazany i zalecany przez żywieniowców jako produkt obniżający ryzyko chorób krążenia (Ziemlański 1995). Zalecenia producentów wskazują na możliwość wszechstronnego zastosowania tego oleju: jako dodatku do surówek, sałatek i majonezów oraz do smażenia ryb, mięsa i frytek.

Potrawy smażone znajdują coraz szerszą akceptację wśród konsumentów preferujących tego rodzaju produkty oraz dzięki dużemu zapotrzebowaniu na wyroby gotowe i krótki czas ich przygotowania. Proces smażenia, mimo swej prostoty technologiczno-wykonawczej, wiąże się ze złożonymi zjawiskami fizyko-chemicznymi, mającymi wpływ na jakość tłuszczu smaźalniczego, a w konsekwencji na jakość potraw. Te zmiany to daleko posunięty proces hydrolizy, utleniania i polimeryzacji, prowadzące do rozkładu struktury chemicznej tłuszczu, a tym samym do pogorszenia, a nawet dyskwalifikacji ze względów zdrowotnych (Shahidi 1997). Ponadto z działaniem na olej wysokiej temperatury wiąże się zjawisko izomeryzacji geometrycznej (Jakubowski 1994, Ptasznik 1998). Oznaczenie zawartości izomerów trans kwasów tłuszczowych jest bardzo istotne z żywieniowego punktu widzenia. Wiadomo, że te formy kwasów tłuszczowych są biologicznie mniej aktywne, zaś w przypadku NNKT nie posiadają ich właściwości (Bartnikowska 1997).

Wchłanianie tłuszczu powoduje konieczność kontroli jego jakości podczas długotrwałego ogrzewania. Przegląd metod oceny jakości tłuszczów w czasie smażenia przedstawił Pazoła ze swoimi współpracownikami (1979). Ogólnie uważa się, że do obiektywnej oceny jakości tłuszczów należy zastosować kilka metod (Mancini-Filho 1986, Yang 1991).

Cel pracy

Badania są wstępem do pracy nad wpływem na transizomeryzację smażonych produktów, które zawierają w swym składzie głównie białka i skrobię.

W pracy badano wpływ podwyższonej temperatury na niektóre zmiany fizyko-chemiczne w oleju rzepakowym, ze szczególnym uwzględnieniem powstawania transizomerów kwasów tłuszczowych.

Material i metody

Przedmiotem badań był olej rzepakowy niskoerukowy, wyprodukowany w Zakładach Tłuszczowych S.A. w Kruszwicy.

Olej w ilości 2,5 l, tj. 2,36 kg ogrzewano w elektrycznej frytownicy Philipsa w temperaturze 140°C, 160°C i 180°C przez okres 30h. Próbki oleju analizowano przez pięć kolejnych dni po 6h ogrzewania dziennie. Stopień zmian fizyko-chemicznych olejów badano oznaczając:

- barwę w skali jodowej, wyrażającą ilość mg jodu w 100 cm³ roztworu według PN-84/C-04534 oraz przy użyciu Lipid-Testu, który jest miernikiem używanym przez krajowe instancje kontroli jakości (Janiz, Korczak 1995) do oceny świeżości tłuszczów (Dz. Urz. Min. Zdr. i Opieki Społ. Nr 3 poz. 13),
- punkt dymienia według Rutkowskiego (1964),
- liczbę kwasową LK według PN 60/A 86921,
- liczbę nadtlenkową Lea według PN-76/A 86918,
- lepkość w Reoteście 2 w układzie walców N/N, w temperaturze 24°C, metodą opisaną według Kłembowskiego (1973),
- estry metylowe kwasów tłuszczowych według zmodyfikowanej normy BN-80/8050-05, rozdzielano i oznaczono techniką GC.

Chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard z detektorem FID i kolumną SP 2560 (100 × 0,25 × 0,20). Próbkę przygotowanych estrów metylowych w ilości 1 µl wprowadzano na kolumnę za pomocą autosamplera:

- gaz nośny: hel, przepływ stały 19 cm/sek.,
- temperatura dozownika 240°C,
- temperatura detektora 260°C,
- split 1 : 100
- rozdział chromatograficzny estrów kwasów tłuszczowych w temperaturze programowanej,
- temperatura początkowa 150°C przez 1 minutę,
- przyrost temperatury od 150 do 210°C z szybkością 1,5°C/minutę,
- temperatura końcowa 210°C przez 30 minut.

Całkowity czas analizy wynosił 71 minut. Wyniki oznaczeń były rejestrowane za pomocą komputerowego integratora firmy Hewlett-Packard (HP-Chem-Station).

Kwasy tłuszczowe identyfikowano przez porównanie czasów retencji poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych badanej próbki z czasami retencji wzorcowych estrów firmy Nu-Check i Sigma oraz ze schematem chromatogramu standardów opracowanym przez IPMiT. Analizę próbki badanej i standardu wykonywano w analogicznych warunkach. Jako wynik przyjmowano średnią z dwóch równoległych oznaczeń.

Wyniki

W tabeli 1 przedstawiono wyniki zmian fizycznych i chemicznych w ogrzewanym oleju.

Tabela 1
Zmiany wyróżników chemicznych i fizycznych w ogrzewanych próbach oleju rzepakowego (oznaczanych co 6 godzin) — *Changes in the physical and chemical parameters of oil in the course of rapeseed oil heating (determined every 6 h)*

Temperatura oleju <i>Oil temperature</i> [°C]	Czas ogrzewania <i>Heating time</i> [hours]	Liczba kwasowa [ml 0,1 n KOH /g tłuszczu] <i>Acid number</i> [ml 0,1 n KOH /g fatty]	Liczba Lea <i>Lea number</i>	Punkt dymienia <i>Smoke point</i> [°C]	Lepkość <i>Viscosity</i> [Pa·s]	Barwa w skali jodowej <i>Colour on the iodine scale</i>
140	6	0,16	2,3	235	0,063	1
	12	0,17	2,4	233	0,069	1
	18	0,19	2,7	227	0,068	1
	24	0,23	2,3	225	0,070	1
	30	0,23	3,0	223	0,074	1
160	6	0,18	2,3	236	0,068	1
	12	0,19	2,1	233	0,066	1
	18	0,22	2,1	231	0,069	1
	24	0,24	2,2	229	0,074	1
	30	0,30	3,2	222	0,084	1
180	6	0,23	1,0	232	0,081	1
	12	0,33	0,9	231	0,089	1
	18	0,40	0,9	230	0,113	2
	24	0,49	1,0	229	0,152	2
	30	0,59	0,9	220	0,179	3

* olej świeży: liczba kwasowa 0,11; liczba Lea 0,4; punkt dymienia 239°C; lepkość 0,060 Pa·s; barwa w skali jodowej 1 — *fresh oil: acid number 0,11; Lea number 0,4; smoke point 239°C; viscosity 0,060 Pa·s; colour on the iodine scale 1*

Liczba kwasowa LK (wyrażona jako ilość ml 0,1 n KOH/g tłuszczu) określająca wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych nie powinna być większa niż 2. Liczby kwasowe oleju wzrastały do wartości 0,23–0,59, tak więc zwiększająca temperatura nie powodowała zwiększenia się wolnych kwasów tłuszczowych.

Liczba nadtlenkowa Lea nie powinna być wyższa niż 2. Wartość tę już po 6 godzinach wykazywały próby oleju podgrzewanego w temperaturze 140°C i 160°C. Ogrzewanie oleju w temp. 180°C powodowało wzrost liczby nadtlenkowej z 0,43 do 1, a następnie spadek do 0,89 po 30 godzinach. Podczas ogrzewania

trwającego 30 godzin liczby Lea wzrastały do maksymalnej wartości 3,24 (160°C po 30 godzinach) i 2,67 (140°C po 18 godzinach), a następnie malały. Potwierdza to sugestia Perkinsa (1976) mówiącego o przewadze rozpadu nadtlenków nad ich tworzeniem.

Punkt dymienia, według DGF (1973) w olejach w czasie smażenia nie powinien obniżyć się więcej niż o 50°C. Początkowa wartość punktu dymienia dla oleju rzepakowego wynosiła 239°C. W badanych próbach oleju punkt dymienia obniżył się maksymalnie o 19°C po 30 godzinach w przypadku temperatury 180°C i 16–17°C w temperaturze 140°C i 160°C.

Kolejny kierunek przemian związany z polimeryzacją oleju powoduje wzrost lepkości i pociemnienie tłuszczu. Początkowa wartość lepkości dla oleju świeżego wynosiła 0,06 Pa·s, dla oleju ogrzewanego w 180°C lepkość wzrosła prawie trzykrotnie.

Barwa w skali jodowej, określona dla wyjściowej próby oleju świeżego wynosiła 1 mg jodu w 100 cm³ roztworu. Według wymagań jakościowych (Krełowska-Kułas 1993) zdatne do spożycia oleje roślinne powinny mieć barwę niższą niż 16 mg jodu w 100 cm³ roztworu. Ogrzewane w temperaturze 140°C, 160°C i 180°C nie przekroczyły tej wartości przez 30 godzin, osiągając maksymalną wartość 3 mg jodu w 100 cm³ roztworu.

W przypadku Lipid-Testu (tab. 2) próby oleju ogrzewanego w 160°C i 180°C po około 18 godzinach dawały w reakcji z błękitem bromotymolowym zabarwienie oliwkowo-brunatne, co według skali odniesienia jest charakterystyczne dla próbek oleju o zaawansowanym stopniu rozkładu. Olej ogrzewany w temperaturze 140°C wykazywał w reakcji odczynnikowej barwę niebieską, charakterystyczną dla tłuszczu świeżego i taki pozostawał do końca ogrzewania.

Tabela 2

Barwa olejów w reakcji odczynnikowej Lipid – Testu (oznaczanych co 6 godzin)
Colour of oils on the Lipid – Test scale (determined every 6 h)

Temperatura oleju <i>Oil temperature</i> [°C]	Olej świeży <i>Fresh oil</i>	6 godzin <i>6 hours</i>	12 godzin <i>12 hours</i>	18 godzin <i>18 hours</i>	24 godziny <i>24 hours</i>	30 godzin <i>30 hours</i>
140	++	++	++	++	++	++
160	++	++	+	+/0	0	0
180	++	+	+	0	0	—

++ barwa niebieska – tłuszcz świeży — *blue colour – fresh oil*

+ barwa zielona – tłuszcz ogrzewany, nadający się do dalszego smażenia
green colour – heated oil that still may be used for frying

0 barwa oliwkowo – zielona – tłuszcz o zaawansowanym stopniu rozkładu, wskazana wymiana
olive-green - oil with high degree of decomposition, should be replaced

— barwa brunatna – tłuszcz zepsuty o bardzo zaawansowanym stopniu rozkładu, nie nadający się do dalszego smażenia — *brown colour – oil with very high degree of decomposition, should not be used for frying anymore*

Stosując warunki analizy chromatograficznej opisanej w części metodycznej, uzyskano zadawalający rozdział kwasów tłuszczowych we wszystkich badanych próbach.

W tabeli 3 przedstawiono procentową zawartość kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym podgrzewanym w temperaturze 140–180°C. Zaobserwowano, że wysoka temperatura miała negatywny wpływ na zmiany w składzie kwasów tłuszczowych, szczególnie na zmniejszający udział kwasów polienowych.

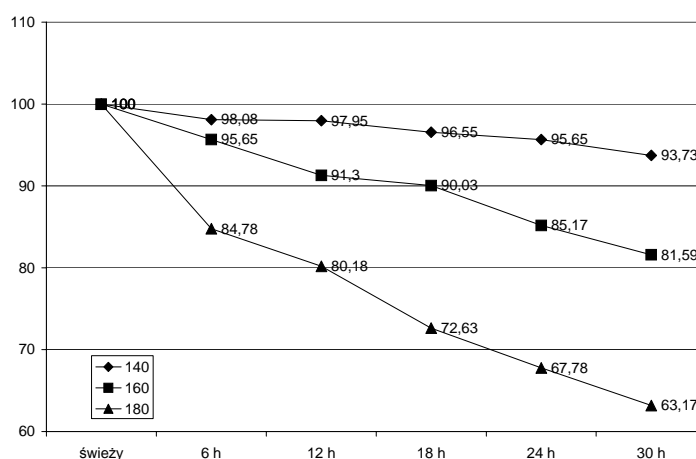
Tabela 3
Zawartość kwasów tłuszczowych [%] w oleju rzepakowym podgrzewanym przez 30 godzin w temperaturze 140°C, 160°C i 180°C — *Fatty acids content [%] in rapeseed oil in the course of heating for 30 hours at the temperature of 140°C, 160°C and 180°C*

Temperatura oleju <i>Oil temperature</i> [°C]	Kwasy tłuszczowe <i>Fatty acids</i> [%]	Czas ogrzewania [godz.] <i>Time of heating [h]</i>					
		0	6	12	18	24	30
140	nasycone <i>saturated</i>	7,0	7,0	7,1	6,3	7,1	7,0
	monoenowe <i>monounsaturated</i>	62,7	63,1	63,2	63,2	63,2	63,5
	polienowe <i>polyunsaturated</i>	27,7	27,3	27,2	27,2	27,0	26,9
	TFA	2,6	2,5	2,5	2,7	2,7	2,6
160	nasycone <i>saturated</i>	7,0	7,0	7,1	7,1	7,3	7,4
	monoenowe <i>monounsaturated</i>	62,7	63,4	64	64,1	64,6	65,2
	polienowe <i>polyunsaturated</i>	27,7	27,0	26,2	26,1	25,5	24,7
	TFA	2,6	2,6	2,7	2,6	2,7	2,7
180	nasycone <i>saturated</i>	7,0	7,3	7,4	7,5	7,8	8
	monoenowe <i>monounsaturated</i>	62,7	64,6	65,5	65,9	66,7	67,4
	polienowe <i>polyunsaturated</i>	27,7	25,2	24,2	23,4	22,5	21,5
	TFA	2,6	3,0	3,0	3,1	3,0	3,2

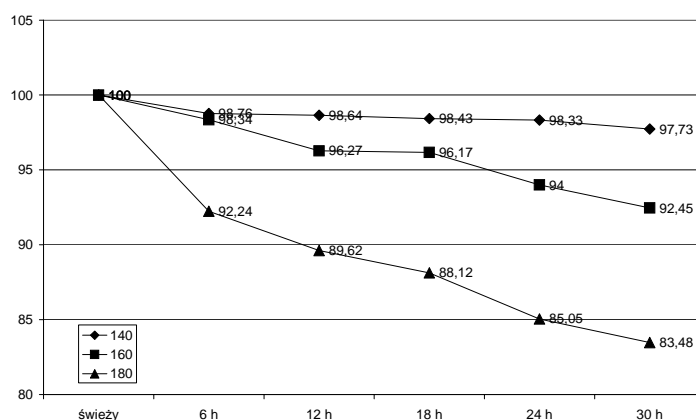
TFA — transizomery kwasów tłuszczowych (ang. *Transisomers Fatty Acids*)

W szczególności na proces ten był narażony kwas linolenowy, spadek zawartości o 46% w temperaturze 180°C po 30 godzinach ogrzewania w stosunku do próby wyjściowej — oleju świeżego (rys. 1), a w mniejszym stopniu kwas linolowy — spadek zawartości o 17% w temperaturze 180°C po 30 godzinach (rys. 2). Stwierdzono natomiast niewielki wpływ ogrzewania oleju na tworzenie się

izomerów kwasów tłuszczowych w badanym przedziale temperatur (rys. 3). Zidentyfikowano transizomery $C_{18:2}$ (cis trans, trans cis) i $C_{18:3}$ (trans cis trans, cis cis trans, cis trans cis, trans cis cis), przy czym największe ilościowe zmiany zaobserwowano w przypadku $C_{18:3}$ trans cis trans i $C_{18:3}$ trans cis cis. Ocena statystyczną przedstawia tabela 4. Istotnych zmian statystycznych nie stwierdzono w przypadku oznaczenia punktu dymienia w temperaturze 180°C , zawartości kwasu linolowego w temperaturze 140°C oraz zmian zawartości transizomerów kwasów tłuszczowych.



Rys. 1. Zawartość kwasu linolenowego [%] w oleju rzepakowym w czasie ogrzewania oleju
Linolenic acid content [%] in rapeseed oil during heating



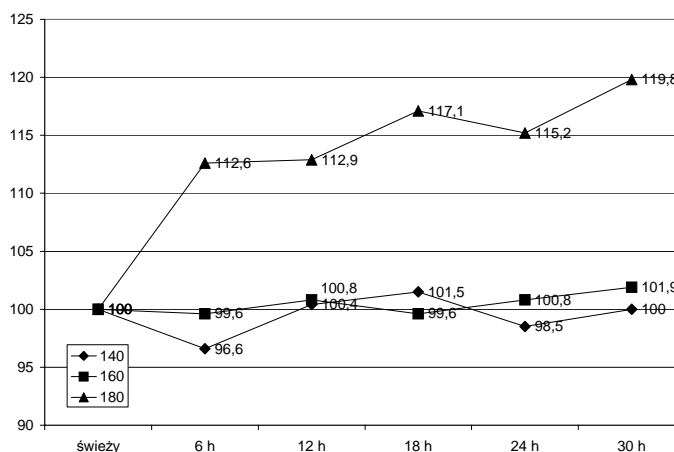
Rys. 2. Zawartość kwasu linolowego [%] w oleju rzepakowym w czasie ogrzewania oleju
Linoleic acid content [%] in rapeseed oil during heating

Tabela 4

Ocena statystyczna zmian zachodzących w oleju rzepakowym podgrzewanym przez 30 godzin w temperaturze 140°C, 160°C i 180°C — *Statistical results of changes in rapeseed oil in the course of heating for 30 hours at the temperature of 140°C, 160°C i 180°C*

Oznaczone parametry <i>Estimated parameters</i>	Temperatura <i>Temperature</i> [°C]	Rodzaj trendu <i>The kind of trend</i>	Parametry trendu zmian <i>Parameters of change trend</i>			R kwadrat <i>R square</i>	Istotność regresji <i>Regression essentials</i>
			a	b	c		
Liczba kwasowa <i>Acid number</i>	140	linearny	0,1210	0,0040	–	0,9283	*
	160	linear	0,1213	0,0056	–	0,9368	*
	180		0,1185	0,0158	–	0,9904	*
Liczba Lea <i>Lea number</i>	140	logistyczny	2,6024	11,4492	0,7404	0,9287	*
	160	logistic	2,4007	12,8151	0,9421	0,7919	*
	180		0,94	54,1482	3,6916	0,9528	*
Punkt dymienia <i>Smoke point</i>	140	linearny	238,899	–0,5648	–	0,9712	*
	160	linear	239,6602	–0,5270	–	0,9518	*
	180		237,8951	–0,5096	–	0,8350	–
Kwasy nasycone <i>Saturated acids</i>	140	linearny					
	160	linear	6,9342	0,1423	–	0,9012	*
	180		7,0128	0,0321	–	0,9687	*
Kwasy monoenowe <i>Monounsaturated acids</i>	140	linearny					
	160	linear	62,8060	0,0787	–	0,9647	*
	180		63,2495	0,1462	–	0,9269	*
Kwasy polienowe <i>Polyunsaturated acids</i>	140	linearny					
	160	linear	27,6464	–0,0954	–	0,9689	*
	180		27,0136	–0,1932	–	0,9349	*
Kwas linolowy <i>Linoleic acid</i>	140	linearny	99,6	–0,06	–	0,8132	–
	160	linear	100	–0,25	–	0,9473	*
	180		97,5	–0,51	–	0,8932	*
Kwas linolenowy <i>Linolenic acid</i>	140	linearny	99,5	–0,19	–	0,9597	*
	160	linear	99,8	–0,61	–	0,9835	*
	180		95,92	–1,18	–	0,9348	*
Transizomery kwasów tłuszczowych <i>TFA</i>	140	linearny	2,54	0,004		0,2396	–
	160	linear	2,60	0,003		0,4663	–
	180		2,76	0,015		0,6352	–

* — regresja istotna dla $\alpha \leq 0,05$ — *regression significant for $\alpha \leq 0,05$*



Rys. 3. Zmiany zawartości transizomerów kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym w czasie ogrzewania — *Changes in the content of transisomers of fatty acids of rapeseed oil during heating [%]*

Wnioski

1. W czasie ogrzewania oleju wraz ze wzrostem temperatury następuje zwiększona destrukcja kwasów polienowych.
2. W czasie 30-godzinnego ogrzewania oleju rzepakowego zachodzą niewielkie zmiany hydrolytyczne (LK), obserwowana jest przewaga rozpadu nadtlenków nad ich tworzeniem.
3. Stosowanie metod barwnych — skali jodowej wykazało, że okres dyskwalifikujący olej do smażenia jest dłuższy niż w przypadku Lipid-Testu.
4. Olej rzepakowy na początku zawierał 2,6% transizomerów kwasów tłuszczowych, a po 30 godzinach ogrzewania w 180°C ich ilość zwiększyła się do 3,2%.

Literatura

- BN 80/8050-05 Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych w roślinnych tłuszczach jadalnych i w nasionach rzepaku metodą chromatografii gazowej.
- Bartnikowska E., Obiedzinski M. 1997. Unsaturated Trans Fatty Acids – Nutritional Problem? Polish J. Food Nutr. Sci. Vol. 6/47 no. 3.

- Drozdowski B. i in. 1994. Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności. PWN Warszawa.
- Duchateau G.S.M.J.E. 1996. Analysis of cis- and trans- Fatty Acid Isomers in Hydrogenated and Refined Vegetable Oils by Capillary Gas-Liquid Chromatography JAOCS vol. 73, no. 3.
- Jakubowski A., Piłat K., Grzeškiewicz S. 1994. Zagrożenia wartości biologiczno-żywnościowej tłuszczów przez procesy technologiczne ich wytwarzania. Tłuszcze Jadalne, XXIV, 2: 10-22.
- Janiz W., Korczak J. 1995. Zmiany jakościowe tłuszczu smaźalniczego w produkcji pieczywa cukierniczego. Przeg. Piek.-Cuk., 3: 14-15.
- Kłębowski Z. 1973. Reometria płynów nienewtonowskich. WNT, Warszawa.
- Krełowska-Kułas M. 1993. Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa.
- Krygier K., Szewczak M., Rutkowski A. 1979. Wpływ produktu i rodzaju smażenia na jakość olejów. I Krajowe Sympozjum Chemii i Technologii Tłuszczów, PAN, Kraków: 382.
- Mancini-Filho J., Smith L.M., Creveling R.K., Al-Shaikh H.F. 1986. Effects of selected chemical treatments on quality of fats used for deep-frying. JAOCS 63: 1452-1456.
- Pazoła Z., Korczak J., Orszulak W. 1986. Opracowanie i próby zastosowania w praktyce szybkich metod kontroli jakości tłuszczów smaźalniczych. Sprawozdanie z pracy CPBP nr 10-16, Instytut Żywności Człowieka AR w Poznaniu.
- Perkins E.G. 1976. Chemical, nutrition and metabolic studies of heated fats. I. Chemical aspects Rev. Franc. Des Corps Gras 23: 258.
- PN-60/A-86921 Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie LK.
- PN-76/A-86918 Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie zawartości nadtlenu.
- Ptasznik S. 1998. Zmiany struktury kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w procesie deodoryzacji. Tłuszcze Jadalne, XXXIII, 1-2: 33-43.
- Rutkowski A., Batura J. 1964. Podstawy analizy tłuszczów jadalnych. Skrypt SGGW-AR, Warszawa.
- Yang G.C., Qiang W., Morehouse K.M., Rosenthal J., Ku Y., Yuwewecz P. 1991. Determination of hydroperoxides in edible oils by electron spin resonance, thiobarbituric acid assay, and liquid chromatography-chemiluminescence techniques. J. Agric. Food Chem., 39: 896-898.
- Shahidi F., Wanasundara P.K.J.P.D., Wanasundara U.N. 1997. Changes in edible fats and oils during processing. Journal of Food Lipids, 4: 199-231.
- Ziemiński Ś., Budzyńska-Topolowska J. 1995. Rola izomerów trans kwasów tłuszczowych w metabolizmie lipidów ze szczególnym uwzględnieniem układu krążenia. Czynniki ryzyka. Nr 3/4: 5-16.