

MAŁGORZATA WRONIAK

WARTOŚĆ ŻYWIENIOWA OLEJÓW RZEPAKOWYCH TŁOCZONYCH NA ZIMNO

Streszczenie

Celem pracy była ocena jakości oraz wartości żywieniowej olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, zawartości tokoferoli i steroli. Zakres pracy obejmował tłoczenie olejów z nasion rzepaku w warunkach laboratoryjnych w prasie ślimakowej, analizę jakości i składu chemicznego wytłoczonych olejów oraz porównanie ich z olejami handlowymi tłoczonymi na zimno i olejami rafinowanymi. W próbkach olejów oznaczono podstawowe parametry jakości: liczbę kwasową, nadtlenną, anizydynową, wskaźnik Totox i stabilność oksydacyjną w teście Rancimat w temp. 120 °C. Dokonano analizy składu kwasów tłuszczowych, składu i zawartości tokoferoli oraz steroli.

Oleje rzepakowe tłoczone na zimno w warunkach laboratoryjnych, jak i handlowe, charakteryzowały się wysoką jakością i zróżnicowaną stabilnością oksydacyjną (czas indukcji od 3,82 do 7,32 h). Stwierdzono wysoką wartość żywieniową z racji optymalnego składu kwasów tłuszczowych, tj. dużej zawartości kwasów nienasyconych od 92,6 do 93,1 %, a małej zawartości kwasów nasyconych od 6,7 do 7,3 %, optymalnym stosunkiem kwasów z rodziny n-6 do n-3, tj. średnio 2,1 : 1. Oleje nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych z wyjątkiem oleju rafinowanego (0,8 %). Wszystkie badane oleje były także cennym źródłem zarówno tokoferoli od 44,82 do 57,60 mg/100 g, jak i steroli od 547,06 do 676,25 mg/100 g.

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, oleje tłoczone na zimno, jakość, skład kwasów tłuszczowych, tokoferole, sterole

Wprowadzenie

Olej rzepakowy uznany został w ostatnich latach za najzdrowszy olej roślinny. Do takiej opinii przyczynia się jego optymalny skład kwasów tłuszczowych, tj.: mała zawartość kwasów nasyconych i duża polienowych kwasów tłuszczowych oraz obecność cennych związków towarzyszących [3, 6, 8, 9, 15]. W Polsce w 2011 roku rozpoczęła się kampania promująca olej rzepakowy „Pokochaj olej rzepakowy”. Celem tej kampanii jest wzrost świadomości konsumentów na temat właściwości odżywczych

i zdrowotnych oleju rzepakowego oraz jego znaczenia w codziennej diecie i profilaktyce zdrowotnej. Akcja ma zmienić często złe postrzeganie oleju rzepakowego w porównaniu z innymi popularnymi olejami roślinnymi [5].

Występowanie różnorodnych substancji bioaktywnych w olejach tłoczonych na zimno powoduje, że mogą one spełniać rolę żywności funkcjonalnej [15]. Obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli sprawia, że oleje te mogą brać udział w przeciwdziałaniu takim chorobom, jak: sercowo-naczyniowe, nowotworowe i otyłość, czy też mogą opóźniać procesy starzenia. Skład chemiczny olejów determinuje ich potencjał prozdrowotny oraz zastosowanie w praktyce [2, 15, 28]. Wśród tych olejów na szczególną uwagę zasługuje właśnie olej rzepakowy tłoczony na zimno. Mimo że oleje tłoczone na zimno stanowią niewielki udział w rynku olejów jadalnych, to zdobywają coraz więcej zwolenników wśród konsumentów preferujących żywność niskoprzetworzoną, naturalną, tradycyjną. Olej rzepakowy tłoczony na zimno, o charakterystycznym smaku, z nutą orzechową, o specyficznym aromacie i intensywnej barwie, staje się popularny nie tylko w Polsce, ale również w Niemczech, Szwajcarii, Austrii czy Wielkiej Brytanii [6, 10, 11, 12, 15, 25, 26, 27].

Oleje roślinne są uważane za bardziej wartościowe od tłuszczów zwierzęcych pod względem żywieniowym, ponieważ dostarczają organizmowi cennych nienasyconych kwasów tłuszczowych, witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i nie zawierają cholesterolu [2, 3, 4, 28]. Najważniejsze spośród nienasyconych kwasów tłuszczowych są kwasy polienowe (ang. PUFA), a wśród nich te niesyntetyzowane w organizmie ludzkim – niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT), w skład których wchodzi kwas z rodziny n-6 (m.in. kwas linolowy) i n-3 (m.in. kwas α -linolenowy). Zwraca się szczególną uwagę na te ostatnie ze względu na istotną rolę, jaką odgrywają w funkcjonowaniu organizmu ludzkiego. Regulują m.in. gospodarkę lipidami, redukując poziom cholesterolu i triacylogliceroli we krwi (przeciwdziałają chorobom sercowo-naczyniowym), oddziałują na układ immunologiczny (działając przeciwzapalnie i przeciwalergicznie), wpływają na układ nerwowy (poprawiając funkcjonowanie mózgu). Są prekursorami prostaglandyn, hormonów tkankowych, regulują ciśnienie krwi, oddziałują na uwalnianie lipidów z tkanki zapasowej [2, 3, 4, 28]. Wg ostatnich doniesień naukowych pożądany stosunek kwasów z rodziny n-6 do n-3 powinien wynosić (4 - 5) : 1, a nawet 3 : 1. Nieodpowiednie proporcje tych kwasów w diecie mogą powodować zakłócenia równowagi w organizmie, wywoływać ich antagonistyczne działanie i tym przyczyniać się do powstawania chorób [2, 3, 4, 28].

Oprócz nienasyconych kwasów tłuszczowych w olejach jadalnych ważne są związki towarzyszące triacyloglicerolom, a wśród nich tokoferole, sterole, związki fenolowe, karotenoidy, fosfolipidy. Tokoferole (występujące w formach α -, β -, δ -, γ -) wykazują aktywność witaminy E, są związkami chroniącymi organizm przed wolnymi rodnikami, przed stresem oksydacyjnym. Jednakże pod tym względem najważniejszym

homologiem jest α -tokoferol charakteryzujący się wysoką aktywnością biologiczną i odmiennym metabolizmem [13, 23, 28]. W literaturze podkreślany jest odpowiedni udział witaminy E do polienowych kwasów tłuszczowych, który powinien wynosić 0,6 [2, 13]. Tokoferole oprócz aktywności witaminowej są też silnymi przeciwutleniaczami, inhibując utlenianie polienowych kwasów tłuszczowych, zarówno w organizmie człowieka, jak i w żywności [13, 23, 28]. Wykazano ich działanie synergistyczne z innymi związkami o właściwościach przeciwutleniających, występującymi w olejach. Fitosterole i związki fenolowe są dodatkowo składnikami prozdrowotnymi. Zapobiegają chorobom układu krążenia poprzez zmniejszanie stężenia cholesterolu frakcji LDL we krwi. Pełnią też funkcję silnych przeciwutleniaczy [15, 22, 28].

Celem pracy była ocena jakości oraz wartości żywieniowej olejów rzepakowych tłoczonych na zimno, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli.

Material i metody badań

Materiałem do badań były oleje rzepakowe: świeżo wytłoczone z 4 partii nasion rzepaku odmian „00” pochodzącego z różnych regionów Polski (województwa: lubelskie, mazowieckie, śląskie, opolskie), z kampanii 2011 r., otrzymane w prasie ślimakowej firmy Farnet (Czechy). Temp. oleju wypływającego z prasy wynosiła 40 °C (nr olejów: 1, 2, 3, 4); rynkowe tłoczone na zimno, bezpośrednio pobrane po wyprodukowaniu od 2 różnych producentów (nr olejów: 5, 6) oraz rynkowy rafinowany z handlu detalicznego (w początkowym okresie przydatności do spożycia), pochodzący od wiodącego producenta (nr 7).

W próbkach olejów oznaczano liczby: kwasową LK [20], nadtlenkową LOO [19], anizydynową LA [18], wyliczano wskaźnik Totox i stabilność oksydacyjną w temp. 120 °C w teście Rancimat zgodnie normą [21]. Następnie w celu oceny wartości żywieniowej wykonywano analizę składu kwasów tłuszczowych, składu i zawartości tokoferoli oraz steroli. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych wykonywano metodą GC, używano chromatografu Agilent Technologies model 6890N z detektorem FID płomieniowo-jonizacyjnym, postępowano wg PN-EN ISO 5508:1996 [17]. Do rozdzielania estrów stosowano wysokopolarną kolumnę kapilarną BPX 70 (dł. 60 m × śr. 0,22 mm, gr. filmu 25 μ m). Warunki analizy były następujące: temp. pieca programowana w zakresie od 130 °C (3 min), przyrost 2 °C/min do 235 °C (4 min), temp. dozownika: 230 °C, temp. detektora 240 °C, gazem nośnym był hel (41psi), dozowanie dzielnikowe 100 : 1.

Oznaczanie zawartości tokoferoli wykonywano metodą HPLC. Próbkę oleju rozpuszczano w mieszaninie acetonitrylu (ACN) i eteru *tert*-butylowo-metylowego (MtBE) (4 : 6), filtrowano i наносzono na szczyt kolumny z fazą RP oktadecyl silica Gemini C18 (150 mm × 2 mm × 3 μ m) VP Shimadzu – SPD-M10Avp Shimadzu DAD, wyposażonego w detektor fluorescencyjny FLD RF-10ALx1 Shimadzu. Stoso-

wano przepływ gradientowy 0,15 ml/min, rozdział prowadzono w temp. 35 °C. Fazą A był ACN, a fazą B mieszanina ACN i MtBE (4 : 6). Do identyfikacji używano UV 190-370 nm (wzbudzenie 290 nm, emisja 330 nm).

Za Mińkowskim i wsp. [13] wyliczano:

- zawartość ekwiwalentu witaminy E (C_E) według Eitenmillera:

$$C_E = C_1 + 0,1C_2 + 0,01C_3,$$

gdzie: C_1 – zawartość homologu α -T [mg/100 g], C_2 – zawartość homologu γ -T [mg/100 g], C_3 – zawartość homologu δ -T [mg/100 g],

- współczynnik Harrisa [2] jako stosunek zawartości ekwiwalentu witaminy E [mg] do zawartości polienowych kwasów tłuszczowych PUFA w g w 100 g oleju.

Oznaczanie zawartości steroli wykonywano metodą GC chromatograf Agilent 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym na podstawie PN-EN ISO 12228:2002 [16]. Do rozdziału stosowano kolumnę kapilarną BPX-5 (25 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m). Warunki analizy były następujące: temp. kolumny programowana w zakresie od 250 do 300 °C, temp. detektora – 310 °C, temp. dozownika – 280 °C, dozowanie próbki dzielnikowe 25 : 1, gazem nośnym był hel (20 psi).

Wyniki oznaczeń stanowią średnią arytmetyczną z sześciu powtórzeń ($n = 6$). Wyliczono odchylenia standardowe, dodatkowo dla wszystkich badanych prób olejów podano wartość minimalną, maksymalną i średnią. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA, test Duncana, przy $p = 0,05$) i analizę korelacji liniowej przy wykorzystaniu programu statystycznego Statgraphics 5.1. Istotne różnice statystyczne między poszczególnymi grupami zaznaczono w tabelach i na wykresach, wykorzystując odmienne oznaczenia literowe.

Wyniki i dyskusja

Wszystkie analizowane oleje rzepakowe tłoczone na zimno były dobrej jakości pod względem badanych podstawowych parametrów fizykochemicznych (tab. 1) i odpowiadały wymaganiom Codex Alimentarius [1]. Oleje charakteryzowały się niskim stopniem hydrolizy (liczba kwasowa od 0,63 do 2,58 mg KOH/g) i utlenienia lipidów (pierwotne produkty utlenienia – liczba nadtlenkowa od 1,83 do 5,77 meq/kg, natomiast wtórne – liczba anizydynowa od 0,42 do 0,87). Bardzo niska liczba anizydynowa była typowa dla świeżych olejów tłoczonych na zimno, w odróżnieniu od zdecydowanie wyższej LA olejów poddanych procesom rafinacyjnym tj. 2,34.

Badane oleje miały bardzo zróżnicowaną stabilność oksydacyjną uzależnioną od składu chemicznego, zróżnicowanej zawartości substancji przeciw- i proutleniających. Czas indukcji olejów tłoczonych na zimno w teście Rancimat wahał się od 3,82 do 7,32 h. Natomiast olej rafinowany charakteryzował się średnim czasem indukcji (5,1 h). Stabilność oksydacyjna olejów tłoczonych na zimno uzyskiwanych z nasion

bardzo często jest niższa niż ich odpowiedników rafinowanych. Potwierdzają to m.in. badania w teście Rancimat olejów rzepakowych pobranych z poszczególnych etapów rafinacji z przemysłowej linii produkcyjnej oraz tłoczone na zimno z tych samych nasion [26]. W trakcie rafinacji usuwa się z olejów niepożądane związki o właściwościach proutleniających (metale, barwniki chlorofilowe, produkty hydrolizy i utlenienia), wpływając korzystnie na poprawę ich stabilności oksydacyjnej. W literaturze przedmiotu przedstawiany jest jednak pogląd, że oleje rzepakowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą stabilnością oksydacyjną (tym samym trwałością przechowalniczą) niż inne popularne oleje, m.in. sojowy, słonecznikowy, lniany, ale często niższą niż dziewicza oliwa z oliwek *extra virgin* [24, 27]. Uzyskane wyniki własne były zbliżone do publikowanych w literaturze [6, 10, 25, 26].

Tabela 1

Wyróżniki jakości analizowanych olejów rzepakowych.
Quality factors of rapeseed oils analyzed.

Olej nr Oil No.	Wyróżniki jakości Quality factors				
	LK/AV [mg KOH/g]	LOO/PV [meq/kg]	LA/AnV	Wskaźnik Totox Totox index	Czas indukcji Induction period [h] Test Rancimat
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$
1	1,58 ± 0,09 a	2,19 ± 0,16 ab	0,67 ± 0,12 a	5,06 ± 0,07 ab	4,31 ± 0,06 a
2	1,70 ± 0,02 a	2,11 ± 0,10 a	0,42 ± 0,04 b	4,72 ± 0,30 a	3,99 ± 0,04 bc
3	2,44 ± 0,17 b	2,33 ± 0,12 b	0,62 ± 0,00 ab	5,42 ± 0,27 b	4,17 ± 0,06 ab
4	0,73 ± 0,07 c	4,52 ± 0,15 c	0,87 ± 0,05 c	10,03 ± 0,20 c	3,88 ± 0,04 c
5	2,58 ± 0,01 b	5,77 ± 0,04 d	0,61 ± 0,07 ab	12,15 ± 0,01 d	7,32 ± 0,16 d
6	0,63 ± 0,04 c	1,83 ± 0,09 e	0,44 ± 0,07 b	4,09 ± 0,11 e	3,86 ± 0,04 c
7	0,44 ± 0,01 d	1,79 ± 0,01 e	2,34 ± 0,13 d	5,91 ± 0,14 f	5,10 ± 0,08 e
min	0,44	1,79	0,42	4,09	3,82
max	2,58	5,77	2,34	12,15	7,32
\bar{x}	1,46	3,12	0,97	7,07	4,82

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} – wartość średnia / mean value; s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation;

a, b, c ... – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the same columns and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.05$).

Tabela 2

Skład kwasów tłuszczowych [%] i proporcje poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w analizowanych olejach rzepakowych.

Fatty acids composition [%] and ratios of individual groups of fatty acids in rapeseed oils analyzed.

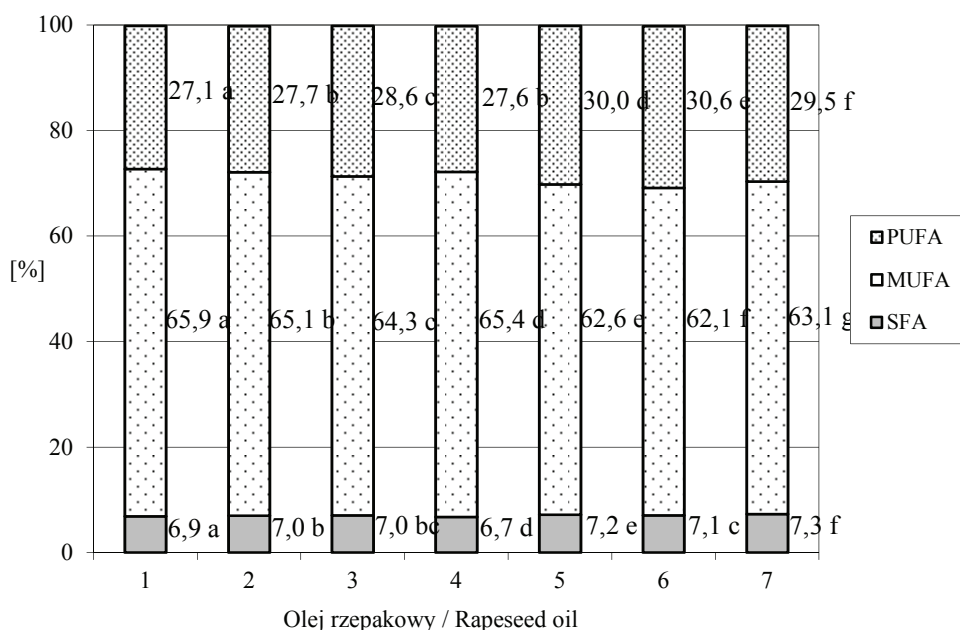
Kwasy tłuszczowe [%] Fatty acids [%]	Olej nr / Oil No.						
	1	2	3	4	5	6	7
14 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16 : 0	4,1	4,2	4,2	4,2	4,4	4,4	4,4
16 : 1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
17 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
17 : 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
18 : 0	1,7	1,8	1,7	1,5	1,6	1,6	1,7
18 : 1 c9	59,7	59,7	59,0	59,6	56,6	56,8	57,1
18 : 1 c11	3,5	3,3	3,3	3,4	3,5	3,5	3,4
18 : 2 <i>trans</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
18 : 2	18,3	18,6	18,8	18,5	20,3	20,7	19,8
18 : 3 <i>trans</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
18 : 3	8,7	9,1	9,7	9,1	9,6	9,9	8,9
20 : 0	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
20 : 1	1,6	1,4	1,4	1,5	1,6	1,3	1,6
20 : 2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
22 : 0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
22 : 1	0,7	0,3	0,1	0,5	0,5	0,0	0,6
24 : 0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
24 : 1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
n-6/n-3	2,1:1	2,1:1	2,0:1	2,0:1	2,1:1	2,1:1	2,2:1
NNKT	27,0 a	27,6 b	28,5 c	27,6 b	29,9 d	30,6 e	28,6 f

Objaśnienia / Explanatory notes:

a, b, c ... – wartości średnie w wierszu oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the row and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0.05$).

Najistotniejszym czynnikiem decydującym o wartości żywieniowej tłuszczów jadalnych jest skład kwasów tłuszczowych. Im więcej nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie NNKT, tym ta wartość jest wyższa [2, 3, 4, 28]. Udział poszczególnych kwasów tłuszczowych i kolejno grup kwasów nasyconych, nienasyconych, w tym mono- i polienowych w analizowanych olejach rzepakowych przedstawiono w tab. 2 i na rys. 1. Dominującymi kwasami tłuszczowymi w olejach rzepakowych były kwasy: oleinowy (18 : 1), linolowy (18 : 2), α -linolenowy (18 : 3), a kwasem charakterystycznym – kwas erukowy (22 : 1). We wszystkich przebadanych olejach udział poszczególnych kwasów tłuszczowych był typowy i charakterystyczny dla oleju rzepakowego

niskoerukowego „00”, co potwierdza zbieżność z wartościami podanymi w Codex Alimentarius [1] oraz opublikowanymi w literaturze [2, 3, 4, 15, 24, 25, 26]. Wszystkie badane oleje tłoczone na zimno nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w odróżnieniu od oleju rafinowanego, w którym było go 0,8 %. W tym przypadku niekorzystna pod względem żywieniowym izomeryzacja *trans* kwasów tłuszczowych zachodzi głównie w procesie przemysłowej rafinacji olejów jadalnych (w etapie odwaniania) pod wpływem wysokiej temperatury i próżni [7, 14, 26].



Objaśnienia/Explanatory notes: a, b, c ... – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się od siebie statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in the same columns and denoted by different letters vary statistically significantly among themselves ($p \leq 0,05$).

Rys. 1. Udział poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w analizowanych olejach rzepakowych.
Fig. 1. Percent content of individual groups of fatty acids in rapeseed oils analyzed.

Udział kwasów nasyconych (ang. SFA) w puli kwasów tłuszczowych był zbliżony w analizowanych olejach rzepakowych i wahał się od 6,9 do 7,3 %. (rys. 1). Ten udział był podobny do podawanych w literaturze w oleju rzepakowym i zdecydowanie najniższy wśród wszystkich innych popularnych olejów jadalnych, tj: w słonecznikowym (10,5 - 12,8 %), sojowym (14,5 – 15,7 %), oliwkowym (13 – 15,3 %) [2, 3, 4]. Wśród SFA dominowały kwasy: palmitynowy (16 : 0) od 4,1 do 4,4 % i stearynowy (18 : 0) od 1,5 do 1,8 %.

Zawartość kwasów monoenowych (ang. MUFA) była duża. Ich udział wahał się od 62,1 do 65,9 % (rys. 1) i była to ilość mniejszą niż w oliwach z oliwek (73,8 - 77,5 %), ale większą niż w innych typowych olejach jadalnych [2, 3, 4]. Dominującym kwasem był kwas oleinowy (18 : 1, rodzina n-9) od 60,1 do 63,2 % i w niewielkich ilościach występował kwas erukowy (22 : 1), typowy dla olejów rzepakowych. Codex Alimentarius [1] określa w oleju rzepakowym niskoerukowym dopuszczalną zawartość kwasu erukowego na poziomie 2 %. Zawartość tego kwasu w analizowanych olejach wahała się od 0 do 0,7 % (tab. 2).

Zawartość kwasów polienowych (ang. PUFA) w badanych olejach rzepakowych wahała się od 27,1 do 30,6 % (rys. 1). Kwasy z rodziny n-6 były reprezentowane przez kwas linolowy (18 : 2) i jego zawartość wahała się od 18,3 do 20,7 %. Natomiast kwasy z rodziny n-3 reprezentowane były przez kwas α -linolenowy (18 : 3) od 8,7 do 9,9 % (tab. 2). Jest to najwyższy udział tego kwasu w puli kwasów tłuszczowych wśród wszystkich popularnych roślinnych olejów jadalnych, mniej jest w sojowym (7,8 - 8,0 %), słonecznikowym (0,5 %), oliwkowym (0,5 - 0,6 %) [2, 3, 4]. Jednak jego wielokrotnie większe ilości znajdują się w oleju lnianym (52,7 %) oraz w mniej popularnych olejach tłoczonych na zimno: zmijowcowym (46,6 %), lniankowym (35,6 %) czy z czarnej porzeczki (15 %) [13]. Jest to jednak i tak mało w stosunku do zawartości innych kwasów rodziny n-3 (eikozapentaenowego EPA i dokozaheksaenowego DHA) w olejach rybich zwłaszcza, że konwersja w organizmie kwasu α -linolenowego do kwasu EPA jest bardzo mała [2, 3, 28]. Zawartość kwasów NNKT (suma n-6 i n-3) w analizowanych olejach rzepakowych wahała się od 27,0 do 30,6 %. Duża zawartość NNKT świadczy o wysokiej wartości żywieniowej [27], chociaż pod tym względem w oleju rzepakowym jest ich mniej niż w sojowym czy słonecznikowym i większości olejów tłoczonych na zimno (lniany, lniankowy, z orzechów włoskich czy arachidowych), ale więcej niż w oliwie z oliwek *extra virgin* [2, 3, 4, 13, 15]. Jednak o wysokiej wartości żywieniowej oleju rzepakowego świadczy bardzo dobry stosunek kwasów z obu rodzin tj. n-6/n-3 około 2 : 1 – unikalny wśród olejów roślinnych i uznawany za optymalny [8, 15]. W analizowanych olejach ten stosunek wahał się od 2,0 : 1 do 2,2 : 1 (tab. 2).

Biorąc pod uwagę cenne właściwości antyoksydacyjne i witaminowe tokoferoli w badanych olejach rzepakowych oznaczono ich zawartość i skład. W tab. 3. zamieszczono wyniki zawartości poszczególnych homologów tokoferoli oraz wyliczony ekwiwalent wit. E i współczynnik Harrisa tj. stosunek zawartości wit. E do polienowych kwasów tłuszczowych (PUFA). Zawartość tokoferoli ogółem w analizowanych olejach była zróżnicowana i wahała się od 44,82 w oleju rafinowanym do 57,60 mg/100 g w jednym z olejów tłoczonych na zimno. Tokoferole to jedne z bardziej labilnych składników żywności, ulegają rozpadowi i stratom w trakcie przechowywania, obróbki termicznej czy procesów rafinacyjnych w technologii olejów jada-

nych. Straty tokoferoli na poszczególnych etapach rafinacji olejów mogą wynosić od 40 nawet do 70 % wyjściowej zawartości [7, 14, 26]. Schwartz i wsp. [23], badając handlowe oleje rzepakowe, również stwierdzili mniejszą zawartość tokoferoli w olejach rafinowanych w porównaniu do ich odpowiedników tłoczonych na zimno.

Skład poszczególnych homologów tokoferoli był typowy dla nasion rzepaku podwójnie uszlachetnionego. W puli tokoferoli dominował γ -tokoferol (60 - 70 %), wykazujący najlepsze działanie przeciwutleniające, następnie α -tokoferol (30 - 40 %), najbardziej aktywny jako witamina E i δ -tokoferol (kilka %). Podobną zawartość tokoferoli ogółem w rzepakowych olejach tłoczonych na zimno podają inni autorzy [23, 24, 25, 26]. W Codex Alimentarius [1] podawana jest sumaryczna ilość tokoferoli w bardzo szerokich granicach, od 43,0 do 268,0 mg/100 g. Porównując zawartość tokoferoli ogółem w oleju rzepakowym z ich zawartością w innych olejach jadalnych okazuje się, że jest to stosunkowo duża zawartość. Podobne ilości występują w oleju lnianym (50,5 - 84,0 mg/100 g), mniejsze w oliwie z oliwek (10 mg/100 g), a zdecydowanie większe w oleju sojowym (179,8 mg/100 g) oraz w mało popularnych olejach, np. z ogórecznika (111,1 - 141,0 mg/100 g) czy czarnej porzeczki (104,3 - 123,2 mg/100 g) [13, 15].

Tabela 3

Skład i zawartość tokoferoli [mg/100 g] w badanych olejach.

Composition and content of tocopherols [mg/100 g] in oils analyzed.

Olej nr Oil no	α -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol	Suma / Total	Ekwiwalent wit. E Equivalent of vit. E	Ekwiwalent wit. E/PUFA Equivalent of vit. E/PUFA
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	\bar{x}	\bar{x}
1	19,05 \pm 0,78 ab	33,30 \pm 0,14 a	1,95 \pm 0,01 a	54,30 \pm 0,93 a	22,40	0,83
2	15,20 \pm 0,85 c	34,65 \pm 0,35 b	1,29 \pm 0,12 b	51,14 \pm 0,62 b	18,68	0,67
3	15,43 \pm 0,28 c	31,50 \pm 0,57 c	1,94 \pm 0,10 a	48,86 \pm 0,19 c	18,60	0,65
4	21,40 \pm 0,14 d	32,60 \pm 0,14 a	0,95 \pm 0,10 cd	54,95 \pm 0,10 a	24,67	0,89
5	20,17 \pm 0,29 b	36,65 \pm 0,35 d	0,78 \pm 0,08 d	57,60 \pm 0,20 d	23,84	0,79
6	18,80 \pm 0,29 a	30,47 \pm 0,81 c	1,81 \pm 0,09 a	51,07 \pm 0,61 b	21,86	0,71
7	17,96 \pm 0,08 a	25,75 \pm 0,49 e	1,11 \pm 0,06 bc	44,82 \pm 0,35 e	20,55	0,70
min	15,20	25,75	0,78	44,82	18,60	0,65
max	21,40	36,65	1,95	57,60	24,67	0,89
\bar{x}	18,29	31,92	1,40	51,69	21,54	0,75

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Biorąc pod uwagę wyliczony ekwiwalent witaminy E (tab. 3), stwierdzono, że był on wysoki, bardzo korzystny w badanych olejach rzepakowych (18,60 do 24,67 mg/100 g). Nieznacznie wyższe wartości tego wyróżnika (od 24 do 28 mg/100 g) w handlowych olejach rzepakowych zamieszczone są w literaturze [23]. Zdecydowanie najlepszy pod tym względem jest olej słonecznikowy (60 mg/100 g) [23, 28]. Podobnie współczynnik Harissa (tj. stosunek zawartości wyliczonej wit. E do polienowych kwasów tłuszczowych – PUFA) w przypadku analizowanych olejów rzepakowych był wyższy niż zalecany w literaturze 0,6 i wahał się od 0,65 do 0,89. Wyniki powyższych dwóch parametrów olejów rzepakowych tłoczonych na zimno wydają się bardzo wysokie w porównaniu z uzyskanymi np. w oleju lnianym, lniankowym czy ogórecznikowym [13]. Wynika to z dużej zawartości α -tokoferolu i stosunkowo mniejszej zawartości kwasów PUFA w oleju rzepakowym.

Fitosterole stanowią główną część substancji niezmydlających się w olejach jadalnych, są ważne w metabolizmie człowieka (obniżają poziom cholesterolu LDL i całkowitego we krwi). Również ze względu na przeciwutleniające działanie są bardzo cennym składnikiem oleju [22, 28]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że skład steroli był typowy i charakterystyczny dla oleju rzepakowego (tab. 4). Zawartość steroli była zbliżona we wszystkich analizowanych olejach rzepakowych i wahała się od 547,06 do 676,25 mg/100 g (tab. 4). Największą ich sumaryczną zawartość oznaczono w oleju rafinowanym. Schwartz i wsp. [23] uzyskali w olejach rzepakowych pochodzących z rynku fińskiego większe zawartości steroli ogółem, jednak na podobnym poziomie w olejach tłoczonych na zimno (732 - 967 mg/100 g) i rafinowanych (796 - 908 mg/100 g).

W składzie steroli dominował β -sitosterol (od 266,44 do 341,29 mg/100 g) i campesterol (od 194,96 do 247,28 mg/100 g), w zdecydowanie mniejszych ilościach występował brassicasterol (od 43,71 do 71,39 mg/100 g), a w śladowych pozostałe (Δ^5 -avenasterol, stigmasterol i cholesterol). Udział poszczególnych steroli i zawartość ogółem mieściła się w granicach podanych w Codex Alimentarius (450,0 - 1130,0 mg/100 g) w oleju rzepakowym, a uzyskane wyniki były zbliżone do podawanych w literaturze [15, 22, 24, 25]. Stwierdzono, że olej rzepakowy charakteryzuje się dużą zawartością steroli w stosunku do innych olejów jadalnych [23], w oleju oliwkowym jest ich tylko 200 - 256 mg/100 g, w słonecznikowym 325, sojowym 323, a lnianym 475 mg/100 g [13, 15].

Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacji stwierdzono statystycznie istotne zależności jedynie pomiędzy zawartością steroli i długością czasu indukcji w teście Rancimat ($r = 0,72$, a $R^2 = 51,5\%$). Im więcej steroli w oleju, tym wyższa jego stabilność oksydacyjna. W przypadku innych porównywanych parametrów tokoferole/czas indukcji, SFA/czas indukcji, MUFA/czas indukcji, PUFA/czas indukcji nie stwierdzono istotnych korelacji.

Tabela 4

Skład i zawartość steroli [mg/100 g] w badanych olejach rzepakowych.
Composition and content of sterols [mg/100 g] in rapeseed oils analyzed.

Oleje nr Oil No.	Cholesterol	Brassicasterol	Campesterol	Stigmasterol	β -sitosterol	Δ 5- avenasterol	Suma / Total
	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$
1	1,59 \pm 0,10 a	42,71 \pm 0,87 a	221,08 \pm 2,39 a	1,83 \pm 0,20 a	283,42 \pm 4,44 a	9,46 \pm 0,08 a	560,09 \pm 7,49 ab
2	1,98 \pm 0,01 cd	59,73 \pm 0,70 b	202,96 \pm 5,85 b	1,52 \pm 0,13 bc	266,44 \pm 8,72 b	16,81 \pm 0,98 b	549,42 \pm 16,12 a
3	1,84 \pm 0,06 bc	56,96 \pm 1,27 c	194,96 \pm 5,71 b	1,71 \pm 0,07 ab	278,55 \pm 5,26 ab	13,05 \pm 0,32 c	547,06 \pm 12,54 a
4	1,64 \pm 0,17ab	62,27 \pm 2,06 b	217,99 \pm 9,04 a	1,32 \pm 0,04 c	286,57 \pm 10,45 a	12,10 \pm 0,58 c	581,88 \pm 22,26 b
5	2,08 \pm 0,03 d	71,39 \pm 0,46 d	244,02 \pm 1,53 c	2,30 \pm 0,16 d	341,29 \pm 3,20 c	15,18 \pm 0,47 d	676,25 \pm 5,79 cd
6	2,63 \pm 0,06 e	61,91 \pm 0,39 b	247,28 \pm 2,03 c	1,71 \pm 0,12 ab	302,49 \pm 1,76 d	15,34 \pm 0,16 de	631,34 \pm 4,51 c
7	2,07 \pm 0,08 d	67,11 \pm 0,18 e	238,47 \pm 1,65 c	1,96 \pm 0,03 a	325,41 \pm 2,37 e	16,60 \pm 0,71 be	651,60 \pm 3,54 cd
min	1,59	42,71	194,96	1,32	266,44	9,46	547,06
max	2,63	71,39	247,28	2,30	341,29	16,81	676,25
\bar{x}	1,98	60,29	223,82	1,76	297,74	14,08	599,66

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Podsumowując, można stwierdzić, że badane oleje rzepakowe tłoczone na zimno charakteryzowały się korzystnym składem kwasów tłuszczowych oraz dużą zawartością tokoferoli i steroli. Były olejami o wysokiej wartości żywieniowej, przy jednocześnie zadowalającej, wysokiej stabilności oksydacyjnej [8], co w przypadku innych olejów o wysokiej wartości odżywczej nie występuje równocześnie. Np. powszechnie znany, tłoczony na zimno olej lniany, który zawiera cenne kwasy z rodziny n-3, charakteryzuje się wyjątkowo niekorzystną, wysoką podatnością na utlenianie [2, 3].

Wnioski

1. Potwierdzono wysoką wartość żywieniową olejów rzepakowych z racji optymalnego składu kwasów tłuszczowych, m.in. bardzo małej zawartości kwasów nasyconych od 6,7 do 7,3 %. Oleje charakteryzowały się odpowiednim stosunkiem kwasów z rodziny n-6 do n-3, tj. średnio 2,1 : 1. Oleje tłoczone na zimno nie zawierały izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w odróżnieniu od oleju rafinowanego (0,8 %).

2. Wykazano wysoką wartość żywieniową olejów rzepakowych na podstawie oznaczonej zawartości tokoferoli (głównie α - i γ - tokoferolu), przy czym oleje tłoczone na zimno charakteryzowały się większą zawartością tokoferoli ogółem (od 48,86 do 57,60 mg/100 g) niż olej rafinowany (44,82 mg/100 g). Oznacza to, że oleje były bardzo dobrym źródłem witaminy E (ekwiwalent wit. E od 18,60 do 24,67 mg/100 g), która występowała w odpowiednich proporcjach do polienowych kwasów tłuszczowych, o czym świadczył optymalny współczynnik Harrisa (0,65 - 0,89).
3. Oleje rzepakowe były również bardzo dobrym źródłem fitosteroli, głównie: β -sitosterolu, campesterolu i brassicasterolu. Zawartość steroli ogółem wahała się od 547,06 do 676,25 mg/100 g i była znacznie większa w porównaniu z zawartością w innych popularnych olejach jadalnych.
4. Oleje rzepakowe tłoczone na zimno charakteryzowały się dobrą jakością, tj. niskim stopniem hydrolizy i utlenienia triacylogliceroli. Miały bardzo niski wtórny stopień utlenienia – niska liczba anizydynowa w porównaniu z olejem rafinowanym. Wykazywały zróżnicowaną stabilność oksydacyjną w teście Rancimat (od 3,82 do 7,32 h), a olej rafinowany charakteryzował się wśród nich przeciętnym czasem indukcji (5,1 h), pomimo takiego samego składu kwasów tłuszczowych, zbliżonej zawartości tokoferoli i steroli, jednak pozbawiony w procesie rafinacji związków proutleniających.

Badania w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki - N N312 256740.

Literatura

- [1] Codex Alimentarius FAO/WHO: Codex standard for named vegetable oils. Codex – Stan 210-1999, 2005, 1-13.
- [2] Drozdowski B.: Lipidy. W: Chemia żywności: sacharydy, lipidy, białka. T. 2. Red. Z. Sikorski; WNT, Warszawa 2007, ss. 73-164.
- [3] Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M.: Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2007, **109**, 710-732.
- [4] Gunstone F.D.: Vegetable Oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol. 1. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects. Ed. Shahidi F., Eds. John Wiley & Sons, New Jersey 2005, pp. 213-267.
- [5] Kampania „Pokochaj olej rzepakowy”. [online, dostęp: 19.09.2012]. Dostępna w Internecie: <http://pokochajolejrzepakowy.pl/o-akcji/>
- [6] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wahala K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold – pressed rapeseed oil. Eur. Food Res. Technol. 2002, **214**, 294-298.
- [7] Krygier K., Wroniak M., Maszewska M.: Wpływ procesów technologicznych na wartość odżywczą olejów jadalnych. W: Jakość i bezpieczeństwo żywności: kształtowanie jakości żywieniowej w procesach technologicznych. Red. D. Nowak, Wyd. SGGW, Warszawa 2011, ss. 65-75.

- [8] Krygier K.: Olej rzepakowy – jego wartość żywieniowa i użytkowa. *Przem. Spoż.* 2009, **63**, (7), 16-20.
- [9] Krzymański J. (Red.): Olej rzepakowy – nowy surowiec, nowa prawda. Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa 2009.
- [10] Matthäus B., Brühl L.: Quality of cold-pressed edible rapeseed oil in Germany. *Nahrung/Food*, 2003, **47**, 6, 413-419.
- [11] Matthäus B., Brühl L.: Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption? *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, **110**, 611-617.
- [12] Matthäus B., Spender F.: What we know and what we should know about virgin oils – a general introduction. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, **110**, 597-601.
- [13] Mińkowski K., Grzeškiewicz S., Jerzewska M.: Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **2** (75), 124-135.
- [14] Nogala-Kałucka M.: Wpływ obróbki technologicznej na zawartość przeciwutleniaczy w olejach roślinnych. W: *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. Red. W. Grajek, WNT, Warszawa 2007, ss. 470-473.
- [15] Obiedzińska A., Waszkiewicz-Robak B.: Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **1** (80), 27-44.
- [16] PN-EN ISO 12228:2002. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie poszczególnych steroli i ich całkowitej zawartości. Metoda chromatografii gazowej.
- [17] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [18] PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [19] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [20] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [21] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [22] Rudzińska M., Uchman W., Wąsowicz E.: Plant sterols in food technology. *Technologia Alimentaria Acta Scientiarum Polonorum*, 2005, **4** (1), 147-156.
- [23] Schwartz H., Ollilainen V., Piironen V., Lampi A.: Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *J. Food Comp. Analysis*, 2008, **21** (2), 152-161.
- [24] Szterk A., Roszko M., Sosińska E., Derewiaka D., Lewicki P.P.: Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2010, **87**, 637-645.
- [25] Tynek M., Pawłowicz R., Gromadzka J., Tylingo R., Wardecki W., Karlovits G.: Virgin rapeseed oils obtained from different rape varieties by cold pressed method – their characteristics, properties and differences. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**, 357-366.
- [26] Wroniak M., Krygier K., Kaczmarczyk M.: Comparison of the quality of cold pressed and virgin rapeseed oils with industrially obtained oils. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58**, 85-89.
- [27] Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K.: Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2** (47), 46-58.
- [28] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa 1991.

NUTRITIONAL VALUE OF COLD-PRESSED RAPESEED OILS

Summary

The objective of the study was to assess the quality and nutritional value of cold-pressed rapeseed oils on the basis of fatty acid composition and content of tocopherols and sterols. The scope of the study comprised the pressing of oil from rapeseed in an expeller under laboratory conditions, the analysis of quality and chemical composition of pressed oils, and comparing them with other commercial cold pressed and refined oilss. The following basic quality parameters of the oil samples were determined: acid value, peroxide value, anisidine value, Totox index, and oxidative stability in the Rancimat test at a temperature of 120 °C. The composition of fatty acids was analyzed, as were the composition and contents of tocopherols and sterols

The cold-pressed rapeseed oils produced under laboratory conditions as well as other commercial oils were characterized by a high quality and a diverse oxidative stability (induction time from 3.82 to 7.32 h). The high nutritional value of rapeseed oils was confirmed owing to the optimal composition of fatty acids, i.e.: the high content of unsaturated fatty acids from 92.6 % to 93.1 %, the low content of saturated fatty acid from 6.7 to 7.3 %, and the optimal ratio of n-6 to n-3 acids, 2.1:1 on average. The oils did not contain *trans*-fatty acids except for the refined oil (0.8 %). Moreover, all the oils tested proved to be a valuable source of both the tocopherols from 44.82 to 57.60 mg/100 g and the sterols from 547.06 to 676.25 mg/100 g.

Key words: rapeseed oil, cold-pressed oils, quality, fatty acids composition, tocopherols, sterols 