

KAROL MIŃKOWSKI, STANISŁAW GRZEŚKIEWICZ,
MAŁGORZATA JERZEWSKA, MAGDALENA ROPELEWSKA

CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO OLEJÓW ROŚLINNYCH O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI KWASÓW LINOLENOWYCH

Streszczenie

Celem pracy była ocena składu chemicznego, zwłaszcza polienowych kwasów tłuszczowych, a także innych składników ważnych z punktu widzenia żywieniowego i stabilności oksydacyjnej, olejów roślinnych o wysokiej zawartości kwasów linolenowych.

Badaniom poddano oleje roślinne: cztery oleje tłoczone na zimno – lniany, lniankowy, ogórecznikowy, żmijowcowy oraz jeden rafinowany – z nasion czarnej porzeczki. Oznaczano skład i zawartość: kwasów tłuszczowych, tokoferoli, fitosteroli oraz zawartość: karotenoidów, barwników chlorofilowych, a także żelaza i miedzi. Badane oleje charakteryzowały się szczególnie dużą zawartością kwasu α -linolenowego (lniany, lniankowy, żmijowcowy), γ -linolenowego (ogórecznikowy), a także stearydonowego (żmijowcowy). Niektóre z nich okazały się dobrym źródłem tokoferoli (z nasion czarnej porzeczki, ogórecznikowy), natomiast fitosterole nie występowały w nich w znaczących ilościach. W olejach tłoczonych na zimno stwierdzono podwyższoną zawartość barwników chlorofilowych oraz żelaza. Znaczna ilość polienowych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 (α -linolenowego i stearydonowego), a także kwasu γ -linolenowego w badanych olejach wskazuje na ich wyjątkowo wysoką wartość żywieniową i zdrowotną. Jednocześnie jednak wysoki stopień nienasylenia, a także podwyższony poziom chlorofili i żelaza mogą być czynnikami negatywnie wpływającymi na ich stabilność oksydacyjną.

Słowa kluczowe: oleje roślinne, kwas α -linolenowy, kwasu γ -linolenowy, tokoferole, sterole, barwniki, metale

Wprowadzenie

Wśród bioaktywnych składników olejów roślinnych kluczowe miejsce, z powodu ich istotnej roli w profilaktyce cywilizacyjnych chorób metabolicznych, zajmują polienowe kwasy tłuszczowe (PUFA). Kwasy te nie są syntetyzowane w organizmie czło-

wieka i muszą być dostarczone wraz z pożywieniem. Zgodnie z zaleceniami specjalistów w dziedzinie żywienia człowieka ich ilość w polskiej diecie powinna ulec zwiększeniu. Wśród nich, oprócz kwasu linolowego (LA, C_{18:2} Δ^{9,12}cis,cis) i długołańcuchowych polienowych kwasów tłuszczowych (LC PUFA) istotną rolę odgrywają osiemnastowęglowe polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej – α-linolenowy (ALA, C_{18:3} Δ^{9,12,15} all cis) i γ-linolenowy (GLA, C_{18:3} Δ^{6,9,12} all cis), należące do dwóch biochemicznie różnych rodzin n-3 i n-6. Ostatnio szczególnie podkreślana jest ważna fizjologiczna i prozdrowotna rola kwasów n-3, zwłaszcza w prewencji chorób układu krążenia. Także mocno eksponowana jest prozdrowotna rola kwasu γ-linolenowego zwłaszcza w odniesieniu do chorób o podłożu zapalnym i alergicznym oraz układu krążenia. Ważna z punktu widzenia żywieniowego, a także stabilności oksydacyjnej, jest również obecność w olejach tokoferoli, steroli i karotenoidów.

Zasadniczym problemem w szerszym wykorzystaniu polienowych kwasów tłuszczowych o budowie trienowej jest ich mała dostępność oraz szybkie tempo zmian oksydacyjnych. Są one wyjątkowo labilnym składnikiem olejów roślinnych, a ich niepożądane przemiany zarówno sensoryczne, jak chemiczne, mogą być zasadniczym czynnikiem determinującym jakość olejów. Obecność w olejach barwników chlorofilowych oraz jonów metali przejściowych (zwłaszcza Fe i Cu) może sprzyjać tym procesom.

Celem pracy była ocena składu chemicznego, zwłaszcza polienowych kwasów tłuszczowych, a także innych składników ważnych pod względem żywieniowym i stabilności oksydacyjnej, olejów roślinnych o wysokiej zawartości kwasów linolenowych.

Material i metody badań

Badaniom poddano oleje tłoczone na zimno, które pochodziły z: Iniany – Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu, Iniankowy (rydzowy) i zmiłowcowy – SGNP SemCo w Śmiłowie, ogórecznikowy – SPRP GAL w Poznaniu Poznań, a ponadto rafinowany olej z nasion czarnej porzeczki z firmy Henry Lamotte GmbH w Hamburgu, Niemcy. Ten ostatni jest wydobywany i oczyszczany z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Oleje w trakcie badań przechowywano w temp. -18 ÷ -22 °C, bez dostępu światła. Badania analityczne prowadzono z wykorzystaniem poniższych metod analitycznych.

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych wykonywano metodą GC (HP 6890 II z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym) wg PN-EN ISO 5508:1996 [17]. Do rozdzielu estrów stosowano wysokopolarną kolumnę kapilarną BPX 70 (60 m × 0,25 mm, 25 μm). Warunki analizy: temp. kolumny programowana w zakresie 140 ÷ 210 °C, temp. dozownika 210 °C, temp. detektora 250 °C, gaz nośny: hel.

Oznaczanie zawartości tokoferoli wykonywano metodą HPLC (HP 1100 z detektorem UV) wg PN-EN 12822:2002 [16]. Analizy prowadzono w układzie faz odwróconych. Próbkę rozpuszczoną w metanolu nanoszono na szczyt kolumny Supelcosil LC-18 (25 cm × 4,6 mm, 5 μm). Rozdział prowadzono w temp. 30 °C, przy przepływie fazy ruchomej (metanol : woda, 97 : 3) 1 ml/min. Oznaczano izomery α, γ i δ przy długości fali 292 nm. Wzorce poszczególnych tokoferoli pochodziły z firmy Sigma Aldrich w Poznaniu.

Oznaczanie zawartości steroli wykonywano metodą GC (Agilent 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym) wg PN-EN ISO 12228:2002 [18]. Próbkę tłuszczu hydrolizowano etanolem w roztworze wodorotlenku potasowego, a następnie przy zastosowaniu trifluorku boru estryfikowano kwasy tłuszczowe do estrów metylowych. Estrы metylowe łącznie z substancjami niezmydlającymi ekstrahowano heksanem. Po usunięciu heksanu w strumieniu azotu sterole przeprowadzono w pochodne trimetylosilylowe za pomocą roztworu BSTFA w pirydynie. Do rozdziału stosowano kolumnę kapilarną HP-1 (25 m × 0,20 mm, 0,11 μm). Warunki analizy: temp. kolumny programowana w zakresie 250 ÷ 300 °C, temp. detektora – 310 °C, temperatura dozownika – 280 °C, dozowanie próbki dzielnikowe 25 : 1, gaz nośny – hel.

Oznaczanie zawartości barwników chlorofilowych wykonywano metodą spektrofotometryczną według AOCS Official Method Cc-13d 55. 1997 – Chlorophyll pigments [2], z wykorzystaniem tintometru Lovibonda PFX 990, Tintometer Ltd Anglia.

Oznaczanie zawartości karotenoidów, w przeliczeniu na β-karoten, wykonywano metodą spektrofotometryczną według normy brytyjskiej BS 684: Section 2.20:1977. (Carotene) [3], poprzez pomiar absorbancji przy długości fali 445 nm, z wykorzystaniem tintometru Lovibonda PFX 990, Tintometer Ltd, Anglia.

Oznaczanie zawartości żelaza wykonywano wg PN-A-86939-2:1998 [15], a zawartości miedzi wg PN-A-86939-3:1998 [14]. Pomiary prowadzono za pomocą spektrometru firmy Jobin Yvon type 138 Ultrace, techniką emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES). Próbki do badań poddawano wysokociśnieniowej mineralizacji w mineralizatorze Milestone 1200, z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego(V).

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą programu komputerowego Statgraphics Plus for Windows, wersja 4.0 Statistical Graphics Corp. 1999. Do analiz zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji oraz wielokrotny test rozstępu Duncana, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. zestawiono wyniki dotyczące zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w badanych olejach.

Są one przede wszystkim źródłem polienowych kwasów – z dwoma, trzema, a także z czterema podwójnymi wiązaniami. Kwasy tłuszczowe o dwóch podwójnych wiązaniach – dieny – reprezentowane były przede wszystkim przez kwas linolowy obecny w stosunkowo niedużych ilościach, 15 ÷ 18 %, w oleju lnianym, lniankowym i żmijowcowym. Zbliżona lub nieznacznie większa zawartość LA występuje w oleju rzepakowym.

Tabela 1

Skład i zawartość kwasów tłuszczowych [% m/m].
Composition and content of fatty acids [% m/m].

| Kwasy tłuszczowe Fatty acids | Rodzaj oleju / Oil type | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| | Lniany Flax | Lniankowy Camelina | Ogórecznikowy Borage | Z czarnej po- rzeczki Blackcurrant | Żmijowcowy Echium |
| C14:0 | 0,2 ^a ± 0,0 | 0,0 | 0,1 ^c ± 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| C16:0 | 4,3 ^a ± 0,3 | 4,8 ^b ± 0,2 | 9,4 ^c ± 0,3 | 6,2 ^d ± 0,2 | 6,9 ^e ± 0,4 |
| C16:1 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,4 ^c ± 0,1 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,3 ^c ± 0,1 |
| C17:0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,0 | 0,2 ^e ± 0,0 |
| C17:1 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 |
| C18:0 | 5,0 ^a ± 0,4 | 2,2 ^b ± 0,1 | 3,4 ^c ± 0,2 | 1,5 ^d ± 0,1 | 3,0 ^e ± 0,1 |
| C18:1c9 | 19,7 ^a ± 0,8 | 12,5 ^b ± 0,4 | 15,3 ^c ± 0,5 | 12,9 ^b ± 0,3 | 15,8 ^e ± 0,5 |
| C18:1c11 | 1,2 ^a ± 0,1 | 1,9 ^b ± 0,2 | 0,6 ^c ± 0,1 | 0,4 ^d ± 0,1 | 0,6 ^c ± 0,2 |
| C18:2cc <i>n-6</i> | 16,2 ^a ± 0,6 | 15,6 ^a ± 0,4 | 37,3 ^c ± 1,2 | 49,1 ^d ± 1,5 | 17,6 ^e ± 0,7 |
| C18:3izo | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,2 ^c ± 0,0 | 0,4 ^d ± 0,1 | 0,3 ^c ± 0,1 |
| C18:3ccc <i>n-6</i> | 0,0 | 0,0 | 24,1 ^c ± 0,8 | 12,7 ^d ± 0,3 | 10,6 ^e ± 0,5 |
| C18:3ccc <i>n-3</i> | 52,7 ^a ± 1,7 | 35,6 ^b ± 1,5 | 0,4 ^c ± 0,1 | 13,0 ^d ± 0,4 | 31,3 ^b ± 1,2 |
| C18:4cccc <i>n-3</i> | 0,0 | 0,0 | 0,2 ^c ± 0,0 | 2,4 ^d ± 0,2 | 12,4 ^e ± 0,6 |
| C20:0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 1,2 ^b ± 0,1 | 0,2 ^c ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 |
| C20:1 | 0,1 ^a ± 0,0 | 20,7 ^b ± 0,6 | 4,0 ^c ± 0,2 | 0,9 ^d ± 0,1 | 0,1 ^a ± 0,0 |
| C20:2 | 0,0 | 1,4 ^b ± 0,2 | 0,2 ^c ± 0,1 | 0,2 ^c ± 0,0 | 0,1 ^c ± 0,0 |
| C22:0 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,2 ^b ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,1 | 0,1 ^a ± 0,0 | 0,1 ^a ± 0,0 |
| C22:1 c13 | 0,0 | 3,1 ^b ± 0,2 | 2,6 ^c ± 0,1 | 0,0 | 0,2 ^e ± 0,2 |
| C24:0 | 0,0 | 0,3 ^b ± 0,1 | 0,1 ^c ± 0,0 | 0,0 | 0,1 ^c ± 0,0 |
| C24:1 | 0,0 | 0,2 ^b ± 0,0 | 1,3 ^c ± 0,1 | 0,0 | 0,2 ^b ± 0,1 |

Objaśnienia: / Explanatory notes:

n = 6 (3 x 2);

Wartości średnie z różnymi indeksami w rzędach są statystycznie istotnie różne ($P \leq 0,05$) / Mean values with different indexes in rows are statistically significantly different ($P \leq 0,05$).

Dwukrotnie więcej LA było w oleju ogórecznikowym, a zdecydowanie wyróżniał się olej z nasion czarnej porzeczki, który dorównał pod tym względem olejowi sojowemu i kukurydzianemu.

Kwasy tłuszczowe o trzech wiązaniach podwójnych – trieny, to kwasy α - i γ -linolenowe. Oleje bogate w ALA to: lniany (52,7 %), lniankowy (35,6 %) oraz żmijowcowy (31,3 %), a uzyskane wyniki nie odbiegają od wcześniej publikowanych [1, 5, 6, 7, 9, 12, 29]. Wyraźnie mniejsze, ale też znaczące ilości ALA (13,0 %) były w oleju z nasion czarnej porzeczki, a tylko 0,4 % w oleju ogórecznikowym. Wśród konwencjonalnych olejów do 6 % ALA zawiera olej sojowy, a do 10 % rzepakowy.

GLA w największej ilości (24,1 %) występował w oleju ogórecznikowym, który jest jego najbogatszym źródłem [11, 28]. Dobrym źródłem GLA jest także olej z nasion czarnej porzeczki (12,7 %) oraz żmijowcowy (10,6 %), a uzyskane rezultaty stanowią potwierdzenie wcześniejszych badań [6, 9, 12, 26]. Nie stwierdzono obecności GLA w oleju lnianym i lniankowym. Powszechnie spożywane oleje roślinne nie zawierają GLA.

W oleju z nasion czarnej porzeczki oznaczono tylko nieznacznie podwyższoną zawartość (0,4 %) ALA określanego jako izo ($C_{18:3} \Delta 9,12,15$ izo), zawierającego mieszane izomery geometryczne *cis* i *trans*. Jest to możliwe przy stosowaniu zachowawczej metody jego wydobywania i separacji zanieczyszczeń za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

Kwasy tłuszczowe o czterech wiązaniach podwójnych – tetraeny – reprezentował kwas stearydonowy (SDA, $C_{18:4} \Delta 6,9,12,15$ all *cis*), szczególnie rzadko występujący w olejach roślinnych. Wśród badanych olejów najwięcej go było w oleju żmijowcowym – 12,4 %, który jest najbogatszym źródłem SDA wśród olejów roślinnych [6, 9, 12, 23]. Tak duża zawartość kwasu stearydonowego w oleju żmijowcowym wskazuje na jego wysoką wartość zdrowotną, ale jednocześnie może negatywnie wpływać na jego stabilność oksydacyjną. Kilkakrotnie mniej SDA oznaczono w oleju z nasion czarnej porzeczki, a olej ogórecznikowy podobnie jak w innych badaniach [11, 28] zawierał go tylko 0,2 %. Nie stwierdzono SDA w oleju lnianym i lniankowym. Konwencjonalne oleje roślinne nie zawierają kwasu stearydonowego.

Pozostałe grupy kwasów tłuszczowych w badanych olejach to kwasy monoeneowe oraz nasycone. Wśród kwasów monoenowych najważniejszą pozycję stanowił kwas oleinowy (OA, $C_{18:1} \Delta 9$ *cis*) obecny w ilości 12 ÷ 16 % w olejach: lniankowym, ogórecznikowym, z nasion czarnej porzeczki i żmijowcowym, więcej zawierał go olej lniany. W porównaniu z takimi olejami, jak oliwkowy czy rzepakowy są to ilości kilkakrotnie mniejsze. Charakterystyczna jest duża zawartość kwasu ikozenowego ($C_{20:1}$) w oleju lniankowym – 20,7 %. Wśród kwasów monoenowych na uwagę zasługuje także obecność kwasu erukowego ($C_{22:1} e_{13}$) zwłaszcza w oleju ogórecznikowym.

Spośród kwasów nasyconych główną pozycję stanowił kwas palmitynowy. W oleju ogórecznikowym i żmijowcowym były to ilości porównywalne z występującymi w takich standardowych olejach, jak sojowy i słonecznikowy, w pozostałych jak rzepakowy.

Wyniki analiz zawartości tokoferoli zamieszczono w tab. 2. Oceniając zawartość tokoferoli ogółem należy uznać, że olej ogórecznikowy oraz z nasion czarnej porzeczki dorównują pod tym względem olejowi sojowemu.

Tabela 2

Skład i zawartość tokoferoli [mg/kg].

Composition and content of tocopherols [mg/kg].

| Tokoferole Tocopherols | Rodzaj oleju / Oil type | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--|--------------------------|
| | Lniany Flax | Lniankowy Camelina | Ogórecznikowy Borage | Z czarnej porzeczki Blackcurrant | Żmijowcowy Echium |
| Ogółem / Total | 505,9 ^a ± 18,9 | 713,6 ^b ± 26,2 | 1410,2 ^c ± 40,1 | 1231,6 ^d ± 33,2 | 257,7 ^e ± 8,7 |
| α | 4,0 ^a ± 0,2 | 27,0 ^b ± 0,5 | 16,1 ^c ± 0,3 | 453,3 ^d ± 18,4 | 39,2 ^e ± 0,6 |
| γ | 487,8 ^a ± 21,9 | 674,3 ^b ± 28,4 | 246,6 ^c ± 9,9 | 711,1 ^d ± 29,5 | 199,3 ^e ± 8,3 |
| δ | 14,1 ^a ± 0,3 | 12,3 ^a ± 0,2 | 1147,5 ^c ± 37,9 | 67,2 ^d ± 2,0 | 19,2 ^a ± 0,3 |

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab. 1.

Mniejsza, niż podają inni autorzy [10, 22], ale jednocześnie znaczna zawartość tokoferoli w rafinowanym oleju z nasion czarnej porzeczki wiąże się prawdopodobnie z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym do jego wydobywania i separacji zanieczyszczeń. W oleju lnianym zawartość tokoferoli ogółem była na poziomie niższym niż w oleju słonecznikowym, a w lniankowym, zbliżonym do rzepakowego. Wyjątkowo ubogi w te związki był olej żmijowcowy. Na zawartość tokoferoli ważny wpływ ma sposób wydobywania oleju, a zwłaszcza jego rafinacji [8].

Zawartość α-tokoferolu była bardzo zróżnicowana – od 4,0 mg/kg w oleju lnianym do 453,3 mg/kg w oleju z nasion czarnej porzeczki, w pozostałych olejach bliżej dolnego poziomu. Są one zbliżone z danymi badanych olejów publikowanymi przez innych autorów [5, 10, 23, 27, 29]. Pod względem zawartości α-tokoferolu olej z nasion czarnej porzeczki dorównuje bogatemu w ten związek olejowi słonecznikowemu. Pozostałe oleje należy traktować jako mało zasobne w α-tokoferol.

Zawartość γ-tokoferolu także była wyraźnie zróżnicowana. Najniższy jego poziom był w oleju żmijowcowym i ogórecznikowym, pośredni w lnianym, a najwyższy w lniankowym i z nasion czarnej porzeczki. Pod tym względem dorównywały one olejowi rzepakowemu. Dane literaturowe wskazują na duże wahania zawartości

γ -tokoferolu – w oleju lnianym od 200 nawet do 960 mg/kg [7] i lniankowym od 400 do 750 mg/kg [4, 29].

Zawartość δ -tokoferolu również wahała się w szerokich granicach, od 12,3 mg/kg w oleju lniankowym do 1147,5 mg/kg w oleju ogórecznikowym. W pozostałych olejach było go poniżej 70 mg/kg. Znaczna zawartość δ -tokoferolu w oleju ogórecznikowym, podobnie jak w badaniach innych autorów [20, 21, 23, 28], kilkakrotnie przewyższa jego zawartość w oleju sojowym, najbardziej zasobnym w ten związek wśród olejów standardowych.

Tabela 3

Skład i zawartość steroli [mg/100 g].

Composition and content of sterols [mg/100 g].

| Sterole Sterols | Rodzaj oleju / Oil type | | | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| | Lniany Flax | Lniankowy Camelina | Ogórecznikowy Borage | Z czarnej porzeczki Blackcurrant | Żmijowcowy Echium |
| Brassikasterol Brassicasterol | 4,1 ^a ± 0,2 | 27,0 ^b ± 1,3 | 0,3 ^c ± 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Kampesterol Campesterol | 132,4 ^a ± 5,3 | 114,1 ^b ± 4,8 | 83,2 ^c ± 3,7 | 48,9 ^d ± 2,2 | 155,1 ^e ± 6,7 |
| Stigmasterol | 27,3 ^a ± 1,2 | 0,0 | 7,5 ^c ± 0,3 | 5,6 ^d ± 0,2 | 11,0 ^e ± 0,5 |
| β -Sitosterol | 238,0 ^a ± 10,1 | 311,2 ^b ± 12,5 | 131,0 ^c ± 5,8 | 463,4 ^d ± 19,2 | 161,7 ^e ± 7,7 |
| Δ 5 Avenasterol | 69,5 ^a ± 2,8 | 54,7 ^b ± 2,7 | 75,1 ^c ± 3,4 | 13,1 ^d ± 0,5 | 82,8 ^e ± 3,5 |
| Δ 7 Stigmasterol | 3,2 ^a ± 0,1 | 3,9 ^a ± 0,2 | 21,0 ^c ± 0,9 | 23,0 ^d ± 1,2 | 12,7 ^e ± 0,6 |
| Δ 7 Avenasterol | 0,9 ^a ± 0,0 | 0,0 | 1,4 ^c ± 0,1 | 8,1 ^d ± 0,4 | 1,6 ^e ± 0,1 |
| Razem / Total | 475,4 ^a ± 19,7 | 510,9 ^b ± 20,5 | 319,5 ^c ± 14,2 | 562,1 ^d ± 23,7 | 424,9 ^e ± 19,3 |

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab. 1.

Suma oznaczonych steroli wahała się od około 320 do 560 mg/100 g (tab. 3) i nie odbiegała od typowych zawartości w olejach roślinnych, chociaż była znacznie mniejsza niż w olejach szczególnie bogatych w te związki, takich jak kukurydziany czy dyniowy.

Dominującymi sterolami w badanych olejach były: β -sitosterol, kampesterol i Δ 5 avenasterol, podobnie jak w zdecydowanej większości innych olejów roślinnych [22]. Udział β -sitosterolu w sumie steroli wynosił od 38,1 % (olej ogórecznikowy) do 82,4 % (olej z nasion czarnej porzeczki), kampesterolu od 8,7 % (olej z nasion czarnej porzeczki) do 36,5 % (żmijowcowy), a Δ 5 avenasterolu od 2,3 % (olej z nasion czarnej porzeczki) do 23,5 % (olej żmijowcowy). Pozostałe sterole występowały w znacz-

nie mniejszych ilościach, a ich łączny udział w sumie oznaczonych steroli wahał się w granicach 5 ÷ 9 %. Stigmasterol i $\Delta 7$ avenasterol nieobecny był w oleju lniankowym, a brassikasterol w oleju z nasion porzeczki czarnej i żmijowcowym. Zbliżone rezultaty w przypadku oleju lnianego przedstawiają także inni autorzy [7, 19]. W literaturze istnieją wyraźne rozbieżności co do zawartości steroli w oleju z nasion czarnej porzeczki oraz ogórecznikowym [22, 27]. Należy to prawdopodobnie wiązać z różnymi sposobami ich wydobywania i oczyszczania (rafinacji), mającymi istotny wpływ na zawartość steroli [25]. Według Phillips i wsp. [13] w oleju ogórecznikowym może występować również 24-metylencholesterol oraz stanole (campestanol i sitostanol).

Spośród barwników, w olejach oznaczono zawartość chlorofili oraz karotenoidów ogółem (tab. 4).

Tabela 4

Zawartość chlorofili i karotenoidów [mg/kg].

Content of chlorophylls and carotenoids [mg/kg].

| Składniki Components | Rodzaj oleju / Oil type | | | | |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| | Lniany Flax | Lniankowy Camelina | Ogórecznikowy Borage | Z czarnej porzeczki Blackcurrant | Żmijowcowy Echium |
| Chlorofile Chlorophylls | 0,4 ^a ± 0,1 | 0,9 ^b ± 0,1 | 2,8 ^c ± 0,2 | 0,2 ^d ± 0,0 | 6,5 ^e ± 0,3 |
| Karotenoidy Carotenoids | 147,5 ^a ± 10,1 | 160,1 ^b ± 11,2 | 41,7 ^c ± 3,2 | 7,2 ^d ± 0,2 | 42,1 ^c ± 2,8 |

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab. 1.

Olej lniany oraz lniankowy zawierały niewielkie ilości chlorofili (0,4 i 0,9 mg/kg), wyraźnie więcej było ich w oleju ogórecznikowym (2,8 mg/kg), a najwięcej w oleju żmijowcowym (6,5 mg/kg). Odwrotna sytuacja była w przypadku karotenoidów. Najwięcej ich było w dwóch pierwszych olejach, natomiast w oleju ogórecznikowym i żmijowcowym ich zawartość była trzykrotnie mniejsza. Olej z nasion czarnej porzeczki był ubogi zarówno w chlorofile, jak i karotenoidy, co prawdopodobnie wiąże się z zastosowaną metodą jego wydobywania i oczyszczania. Znacznie więcej chlorofili jest w oleju surowym wydobywanym metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, natomiast olej ogórecznikowy zawiera mniejsze ilości tych związków [27]. Jak podają Sensodini i wsp. [21], olej ogórecznikowy w zależności od metody wydobywania może zawierać od 0,8 do 3,3 mg/kg chlorofili. Według Drozdowskiego [8] zawartość i skład barwników lipidowych w surowych olejach zmienia się znacznie i zależy od wielu czynników, m.in. od warunków uprawy roślin, stopnia dojrzałości nasion, sposobu wydobywania lipidów i ich dalszej obróbki.

Spośród jonów metali mających cechy prooksydantów w procesie autooksydacji olejów, takich jak: żelazo, miedź, mangan, kobalt i chrom, w niniejszej pracy oznaczono zawartość dwóch pierwszych, których aktywność w tym kierunku jest największa. Zawartość żelaza w badanych olejach wykazywała duże zróżnicowanie (tab. 5). Najmniej było go w rafinowanym oleju z nasion czarnej porzeczki ($< 0,10$ mg/kg), co jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę jego skuteczne usuwanie podczas procesu rafinacji, zwłaszcza odbarwiania [8].

Tabela 5

Zawartość żelaza i miedzi [mg/kg].
Content of iron and copper [mg/kg].

| Składniki Components | Rodzaj oleju / Oil type | | | | |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--|----------------------|
| | Lniany Flax | Lniankowy Camelina | Ogórecznikowy Borage | Z czarnej porzeczki Blackcurrant | Żmijowcowy Echium |
| Fe | $0,15^a \pm 0,03$ | $0,58^b \pm 0,06$ | $0,48^c \pm 0,05$ | $<0,1$ | $1,26^d \pm 0,10$ |
| Cu | $<0,04$ | $<0,04$ | $<0,04$ | $<0,04$ | $<0,04$ |

Objaśnienie jak pod tab. 1. / Explanatory notes see Tab.1.

Pozostałe oleje były tłoczonymi na zimno, a podwyższone, ale zróżnicowane ilości żelaza były prawdopodobnie związane głównie z jakością surowca. Spośród nich, najwięcej żelaza (1,26 mg/kg) zawierał olej żmijowcowy, a dopuszczalny poziom (0,4 mg/kg) przekroczony był także w oleju lniankowym i ogórecznikowym. Na zróżnicowaną zawartość żelaza w olejach tłoczonych zwracają uwagę Węgrzyn i wsp. [24]. Zawartość miedzi w każdym z olejów korzystnie była poniżej 0,04 mg/kg (tab. 5).

Wnioski

- Oleje roślinne są cennym źródłem kwasów alfa i gamma linolenowych. Badania potwierdziły, że szczególnie bogaty w kwas α -linolenowy jest olej lniany (52,7 %) i lniankowy (35,6 %), w kwas γ -linolenowy – olej ogórecznikowy (24,1 %), a w oba te kwasy – olej żmijowcowy (31,3 % i 10,6 %) oraz olej z nasion czarnej porzeczki (12,7 % i 13,0 %). Wśród polienowych kwasów tłuszczowych na podkreślenie zasługuje także bardzo wysoka (12,4 %) zawartość kwasu stearydonowego (o budowie tetraenowej) w oleju żmijowcowym, wyjątkowo rzadko występującego w olejach roślinnych.
- Niektóre z badanych olejów są także dobrym źródłem tokoferoli. Olej ogórecznikowy zawierał 1410,2 mg/kg tokoferoli ogółem, a olej z nasion czarnej porzeczki 1231,6 mg/kg, w tym 433,3 mg/kg α -tokoferolu. Stosowanie zachowawczej metody

wydobywania i separacji zanieczyszczeń z oleju z nasion czarnej porzeczki ogranicza wyraźnie straty tych związków. Wyjątkowo ubogi w tokoferole był olej żmijowcowy.

3. Fitosterole nie występują w badanych olejach w znaczących ilościach, a ich zawartość ogółem wahała się od 320 mg/100 g (olej ogórecznikowy) do 560 mg/100 g (olej z nasion czarnej porzeczki). Dominującymi sterolami we wszystkich olejach były: β -sitosterol, kampesterol i $\Delta 5$ avenasterol.
4. Zawartość barwników utrzymywała się na zróżnicowanym poziomie. Podwyższoną zawartość chlorofili stwierdzono w oleju żmijowcowym i ogórecznikowym. Pod względem zawartości karotenoidów wyróżniał się olej lniankowy i lniany.
5. W niektórych olejach – żmijowcowym, lniankowym i ogórecznikowym stwierdzono podwyższoną zawartość żelaza. Zawartość miedzi w każdym z badanych olejów była poniżej 0,04 mg/kg.
6. Znaczna ilość polienowych kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 (α -linolenowego i stearydonowego) oraz kwasu γ -linolenowego w badanych olejach wskazuje na ich wyjątkowo wysoką wartość żywieniową i zdrowotną, jednocześnie jednak przy podwyższonej zawartości chlorofili i żelaza może negatywnie wpływać na ich stabilność oksydacyjną.

Literatura

- [1] Abramovič H., Abram V.: Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. Food Technol. Biotechnol., 2005, **43**, 63-70.
- [2] AOCS Official Method Cc-13d-55. 1997. Chlorophyll pigments.
- [3] BS 684 -2.20:1977. Methods of analysis of fats and fatty acids. Determination of carotene in vegetable oils.
- [4] Budin J.T., Breene W.M., Putnam D.H.: Some compositional properties of camelina (*Camelina sativa* L. Crantz) seeds and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 1995, **72**, 309-315.
- [5] Choo W.S., Birch J., Dufour J.P.: Physicochemical and characteristics of cold-pressed flaxseed oils. J. Food Comp. Anal., 2006, **20**, 202-211.
- [6] Czaplicki S.: Nasiona żmijowca jako źródło bioolejów roślinnych stabilizowanych olejem rokitnikowym. Praca doktorska. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Żywności, Olsztyn 2005.
- [7] Daun J.K., Barthet V.J., Chomick T.L., Duguid S.: Structure, composition, and variety development of flaxseed. In: Flaxseed in human nutrition. L. U. Thompson, S.C. Cunae Eds. AOCS Press, Champaign 2003, pp. 1-40.
- [8] Drozdowski B.: Lipidy. Charakterystyka ogólna tłuszczów jadalnych. W: Chemia żywności, sacharydy, lipidy, białka – pod red. Z.E Sikorskiego. WNT, Warszawa 2007, ss. 73-164.
- [9] Dzik J.: Kwas stearydonowy (C18:4 (n-3) – źródła roślinne i potencjalne znaczenie w żywieniu człowieka. Żyw. Człow. Metab. 2005, **32**, 56-64.
- [10] Goffman F.D., Galletti S.: Gamma-linolenic acid and tocopherols contents in the seeds oil of 47 accessions from several ribes species. J. Agric. Food Chem., 2001, **49**, 349-354.

- [11] Guil-Guerrero J.L., Garcia-Maroto F., Gimenez-Gimenez A.: Fatty acids profile from forty-nine plant species that are new sources of γ -linolenic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78**, 677-684.
- [12] Guil-Guerrero J.L., Lopez-Martinez J.C., Gomez-Mercado F., Campr-Madrid P.: Gamma-linolenic and stearidonic acids from Moroccan Boraginaceae. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 43-47.
- [13] Phillips K.M., Ruggio D.M., Toivo J.I., Swank M.A., Simpkins A.M.: Free and esterified sterol composition of edible oils and fats. *J. Food Compos. Anal.*, 2002, **15**, 123-142.
- [14] PN-A-86939-3:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą atomowej spektrometrii emisyjnej. Oznaczanie zawartości miedzi.
- [15] PN-A-86939-2:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą atomowej spektrometrii emisyjnej. Oznaczanie zawartości żelaza.
- [16] PN-EN 12822:2002. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości witaminy E metodą wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej.
- [17] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [18] PN-EN ISO 12228:2002. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie poszczególnych steroli i ich całkowitej zawartości. Metoda chromatografii gazowej.
- [19] Rudzińska M., Kuzuś T., Wąsowicz E.: Sterole i ich utlenione pochodne w olejach rafinowanych i tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 2001, **22**, 477-494.
- [20] Senanayake S.P.J.N., Shahidi F.: Chemical and stability characteristics of structured lipids from borage (*Borago officinalis* L.) and evening primrose (*Oenothera biennis* L.) oils. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 2038-2045.
- [21] Sensodoni A., Bortolussi G., Orlando C., Fantozzi P.: Borage oil (*borago officinalis* L.) – an important source of gamma-linolenic acid. 2. Tocopherols and chlorophyll content and sensory analysis of borage oils extracted different techniques and blended with extra virgin oils. *Industry Alimentary*, 1996, **35**, 664-669.
- [22] Shahidi F., Shukla V.K.S.: Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *Inform*, 1996, **7**, 1227-1231.
- [23] Velasco L., Goffman L.D.: Chemotaxonomic significance of fatty acids and tocopherols in Boraginaceae. *Phytochemistry*, 1999, **52**, 423-426.
- [24] Węgrzyn W., Borys M., Obiedziński M.W.: Poziom pierwiastków śladowych w olejach jadalnych. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **33**, 74-81.
- [25] Wroniak M., Krygier K.: Oleje tłoczone na zimno. *Przem. Spoż.*, 2006, **60**, 30-34.
- [26] Zadernowski R., Lossow B., Nowak-Polakowska H., Nesterowicz J.: Owoce krzewów jagodowych jako źródło bioolejów. *Zbiór prac 2. Sympozjum nt. Olej z nasion wiesiołka w profilaktyce i terapii*. Łódź 1995, ss. 91-94.
- [27] Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Rashed A.A.: Substancje biologicznie aktywne bioolejów roślinnych. Cz. I. Substancje niezmydlające się jako naturalne antyoksydanty. *Zbiór prac 3. Sympozjum nt. Olej z nasion wiesiołka i inne oleje zawierające kwasy n-6 lub n-3 w profilaktyce i terapii*, Sulejów 1998, ss. 156-161.
- [28] Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Pieńkowska H., Czaplicki S.: Wpływ sposobu wydobywania tłuszczu z nasion wiesiołka i ogórecznika na wybrane cechy fizykochemiczne oraz stabilność olejów. *Rośliny Oleiste*, 2002, **23**, 471-480.
- [29] Zubr J., Matthäus B.: Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in *Camelina sativa* oil. *Ind. Crop. Prod.*, 2002, **15**, 155-162.

CHEMICAL COMPOSITION PROFILE OF PLANT OILS WITH HIGH CONTENT OF LINOLENIC ACIDS

Summary

The objective of the analysis was to evaluate the chemical composition of plant oils with high content of linolenic acids, especially the composition of polyenic fatty acids, as well as of other components that appear important from the point of view of their dietary value and oxidative stability.

The material analyzed constituted the following plant oils: four cold pressed oil types (made from flax, camelina, borage, and echium) and one type of refined oil (made from blackcurrant seeds). The determined parameters were the content and composition of fatty acids, tocopherols, sterols, and the content of pigments, Fe, and Cu. The oils analyzed were characterized by a particularly high content of α -linolenic acid (flax, camelina, echium), γ -linolenic acid (borage), and stearidonic acid (echium). Some of them were found to be a good source of tocopherols (blackcurrant seed oil); but the quantity of phytosterols in them was not significant. In the cold pressed oil types, it was reported an increased content of chlorophylls pigments and of Fe. A significant quantity of n-3 fatty acids (α -linolenic and stearidonic) and also of γ -linolenic acid in the examined oil types indicates their exceptionally high dietary and healthful values. However, the high degree of non-saturation and the increased level of chlorophylls and Fe may be the factors to negatively impact their oxidative stability.

Key words: plant oils, α -linolenic acid, γ -linolenic acid, tocopherols, sterols, pigments, metals 