

Elżbieta Kondratowicz-Pietruszka

Katedra Chemii Ogólnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Zmiany jakościowe wybranych olejów roślinnych przechowywanych w warunkach chłodniczych

Streszczenie

Do czynników determinujących jakość tłuszczów roślinnych podczas przechowywania zalicza się m.in. skład chemiczny oleju oraz warunki przechowywania. Celem pracy była analiza profilu kwasów tłuszczowych wybranych olejów oraz określenie zmian jakości oleju rzepakowego, oleju słonecznikowego, oleju sojowego i oleju z pestek dyni, przechowywanych przez 360 dób w warunkach chłodniczych, w temperaturze 8°C, bez dostępu światła, w zamkniętych opakowaniach jednostkowych. Stwierdzono, że wartości liczby kwasowej nie uległy zmianie w żadnej z prób olejów. Zmianom ulegały natomiast wartości liczby nadtlenkowej w przypadku każdej próby. Badane procesy opisano funkcjami typu akceleracyjno-wzrostowymi, aw. Przyjęto, że rząd funkcji opisowej n wynosi 3,5 aw dla wszystkich badanych procesów. Wyprowadzono funkcje opisujące zmiany wzrostu wartości liczby nadtlenkowej z dużą dokładnością, co potwierdzają obliczone wartości e_m nieprzekraczające 5%.

Słowa kluczowe: oleje, przechowywanie, kinetyka, dynamika procesów.

1. Wprowadzenie

Do najważniejszych czynników wyznaczających popyt na oleje i tłuszcze w skali globalnej należą: liczba ludności, poziom rozwoju ekonomicznego, preferencje i gusta konsumentów w aspektach żywieniowym i ochrony środowiska, a także możliwości

substytucji tłuszczów. W 2010 r. miesięczna konsumpcja tłuszczów ogółem w gospodarstwach domowych w Polsce wyniosła 1,33 kg w przeliczeniu na osobę, co oznacza, że utrzymała się w zasadzie na tym samym poziomie co w 2009 r. (1,34 kg/os.). Zaszły natomiast zmiany w strukturze konsumpcji – nastąpił niewielki wzrost spożycia tłuszczów roślinnych kosztem zwierzęcych [Rocznik Statystyczny... 2010].

Czynniki kształtujące popyt na tłuszcze jadalne, w tym na oleje, to m.in.: niskie realne dochody Polaków, nasylenie rynku, powrót na polskie stoły masła, przechodzenie konsumentów na substytuty pieczywa (serki, twarogi, płatki), częstsze spożywanie posiłków poza domem, jak również mniejsza chłonność rynków wschodnich [Boruc 2001, Ostasz i Kondratowicz-Pietruszka 2010].

Oleje roślinne są pakowane w butelki szklane, butelki z tworzyw sztucznych oraz puszki metalowe lakierowane wewnątrz. Do najbardziej rozpowszechnionych należą butelki PET, w które pakowane są również oleje jadalne. Opakowania te posiadają wiele zalet, takich jak lekkość, możliwość formowania różnych kształtów, łatwość zdobienia i barwienia. Ponadto charakteryzują się one dużą wytrzymałością i barierowością w stosunku do tłuszczów i zapachów. Dla konsumenta istotnym czynnikiem jest również przezroczystość opakowania, co umożliwia np. ocenę barwy oleju. Należy także zwrócić uwagę na aspekt ekologiczny oraz możliwość interakcji z zapakowanym produktem – są to słabe strony tych opakowań [Lisińska-Kuśnierz i Ucherek 2003].

Aby produkty spożywcze były bezpieczne dla konsumenta, muszą być chronione przed niekorzystnymi czynnikami prowadzącymi do ich zepsucia. Głównym zadaniem opakowania staje się zatem ochrona wszystkich cech produktu: fizycznych, chemicznych i sensorycznych przed destrukcyjnym działaniem czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Każde opakowanie powinno być dostosowane do właściwości konkretnego towaru. Spowodowane jest to ciągłymi zmianami chemicznymi i procesami fizycznymi zachodzącymi w produktach spożywczych, np. jęłczeniem tłuszczu. O wyborze danego produktu przez konsumenta decyduje wiele różnych czynników, przede wszystkim jakość produktu oraz wygoda użycia [Górska-Warsewicz 2004, Makąła 2004].

Celem prezentowanych w pracy badań była analiza profilu kwasów tłuszczowych wybranych olejów roślinnych oraz zachodzących w nich zmian jakościowych podczas przechowywania w warunkach chłodniczych symulujących przechowywanie w warunkach domowych, na podstawie zmiany wartości liczby nadtlenkowej. W toku analizy określono typ zachodzących zmian oraz ich dynamikę.

2. Skład chemiczny olejów

Skład roślinnych tłuszczów jadalnych powinien w maksymalnym stopniu odpowiadać aktualnym zaleceniom żywieniowym – tłuszcze te powinny posiadać okre-

ślone właściwości funkcjonalne. Podstawowym składnikiem wszystkich tłuszczów są kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone związane z gliceryną w odpowiednie glicerydy. Wartość żywieniowa tłuszczu zależy m.in. od składu kwasów tłuszczowych [Biernat 2001, Wroniak i Krygier 2006, Ostasz i Kondratowicz-Pietruszka 2011].

W zależności od liczby obecnych w cząsteczce kwasu podwójnych wiązań kwasy tłuszczowe dzieli się na nasycone i nienasycone. Kwasy tłuszczowe nasycone SFA (*saturated fatty acids*) nie zawierają wiązań wielokrotnych. Spożywanie ich w nadmiarze jest niekorzystne, gdyż kwasy te zaburzają gospodarkę lipidową, powodując zmiany miażdżycowe. Nie dostarczają one składników odżywczych, lecz mogą być wykorzystane do wytwarzania energii [Gertig i Przysławski 2006]. Kwasy tłuszczowe nasycone mają stałą konsystencję, są bardziej odporne na utlenianie i znajdują się głównie w tłuszczach zwierzęcych, takich jak smalec i masło, a w mniejszych ilościach także w innych tłuszczach, w tym w olejach. Cechuje je różna długość łańcucha węglowego [Kondratowicz-Pietruszka 2010].

Kwasy tłuszczowe nienasycone UFA (*unsaturated fatty acids*) zawierają wiązania wielokrotne. Zależnie od liczby podwójnych wiązań w łańcuchu węglowym kwasy tłuszczowe nienasycone dzieli się na: jednonienasycone (mononowe) MUFA (*monounsaturated fatty acids*) i wielonienasycone (polienowe) PUFA (*polyunsaturated fatty acids*). W przeciwieństwie do kwasów tłuszczowych nasyconych działają one korzystnie. Kwasy tłuszczowe jednonienasycone (kwas oleinowy) były przez wiele lat traktowane jako obojętne żywieniowo. Obecnie uznaje się je za korzystne, ponieważ obniżają poziom cholesterolu we krwi. Wzrosło również zainteresowanie izomerami trans mogącymi występować w tej grupie kwasów tłuszczowych [Achremowicz i Szary-Sworst 2005, Ostasz i Kondratowicz-Pietruszka 2007].

Tłuszcze zawierające kwasy tłuszczowe nienasycone dostarczają organizmowi człowieka m.in. niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych NNKT, których nie może on sam syntezować, a które są nieodzowne do jego prawidłowego funkcjonowania [Achremowicz i Szary-Sworst 2005]. NNKT jest to grupa składników odżywczych konieczna do zachowania dobrego zdrowia, wzmocnienia działania układu odpornościowego, przeciwdziałania reumatyzmowi i artretyzmowi, ponadto warunkuje ona prawidłowy rozwój i wzrost organizmu oraz właściwy stan skóry, a także obniża poziom cholesterolu w surowicy krwi. Niedobór NNKT u ludzi może powodować osłabienie, bezsenność, przygnębienie, upośledzenie procesów myślenia, zmiany zapalne skóry i błon śluzowych, utratę połysku włosów, jak również częste zapadanie na infekcje dróg oddechowych. Nienasycone kwasy tłuszczowe NNKT są niezbędne do budowy fosfolipidów błon komórkowych i utrzymania ich prawidłowych funkcji [Marciniak-Łukasik 2011]. Współczesne badania wskazują także na ujemne skutki dla zdrowia wynikające z nadmiernej dawki NNKT w diecie. Zbyt duże spożycie kwasów z rodziny

omega-3 przez ludzi zdrowych może powodować obniżenie odporności organizmu [Achremowicz i Szary-Sworst 2005].

W roślinach i olejach występują fitosterole, które w przeciwieństwie do cholesterolu nie budzą obaw zdrowotnych [Minkowski, Grześkiewicz i Jerzewska 2011]. Niektóre sterole wykazują aktywność biologiczną – noszą one nazwę witaminy D. Oleje roślinne zawierają witaminę E, czyli tokoferole i tokotrienole, o silnych właściwościach przeciwutleniających. Ochroniają one nienasycone kwasy tłuszczowe przed szkodliwym działaniem tlenu oraz ułatwiają ich przyswajanie przez organizm [Flaczyk i in. 2006].

Tłuszcz jest podstawowym składnikiem energetycznym pożywienia człowieka. Zalecenia żywieniowe są jednoznaczne: należy zminimalizować spożycie kwasów tłuszczowych nasyconych oraz izomerów trans, zwiększyć natomiast spożycie kwasów tłuszczowych nienasyconych. W praktyce oznacza to zwiększenie spożycia olejów ciekłych, w tym olejów roślinnych i rybich, oraz zmniejszenie spożycia tłuszczów stałych i produktów zawierających duże ilości tłuszczów nasyconych [Kondratowicz-Pietruszka 2012a].

Oleje, szczególnie te tłoczone na zimno, uznawane są za najzdrowsze tłuszcze [Kondratowicz-Pietruszka 2012b]. Zawierają one bowiem najmniej kwasów nasyconych, najwięcej zaś nienasyconych, w tym NNKT. Przeprowadzone własne badania ankietowe pozwalają na stwierdzenie, że takie pojęcia, jak NNKT, kwasy tłuszczowe omega-3, a także ich pozytywne oddziaływanie na zdrowie są dobrze znane respondentom [Ostasz i Kondratowicz-Pietruszka 2011].

Biorąc pod uwagę skład kwasów tłuszczowych, można stwierdzić, że najkorzystniejszy dla zdrowia jest olej rzepakowy, otrzymywany z nasion rzepaku tzw. dwuzerowych, czyli podwójnie uszlachetnionych [Krygier 2001b]. Olej rzepakowy obok oliwy z oliwek jest tłuszczem o najwyższej zawartości kwasów jednonienasyconych. Olej ten cechuje się również najniższą zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych (5–7%) spośród wszystkich olejów i najwyższą zawartość kwasu alfa-linolenowego ALA (10–13%) spośród typowych olejów. Kwas linolenowy jest uważany za jeden z najcenniejszych spośród kwasów nienasyconych. Kwas ten posiada pierwsze wiązanie podwójne przy 3. atomie węgla (licząc od grupy CH_3-), dlatego jest określany jako omega-3. Kwasy tłuszczowe z rodziny omega-3 oraz z rodziny omega-6 nie są syntezowane w organizmie człowieka z powodu braku desaturaz wprowadzających wiązanie podwójne w cząsteczce kwasu tłuszczowego przy węglu 3. i 6., licząc od grupy metylowej CH_3- , dlatego też kwasy należące do tych rodzin muszą być dostarczone organizmowi wraz z pożywieniem. Kwas alfa-linolenowy należy do tej samej grupy kwasów tłuszczowych co kwasy EPA i DHA obecne w olejach rybich [Marciniak-Łukasiak 2011]. Cenny żywieniowo kwas alfa-linolenowy jest niestety bardzo podatny na oksydację, przez co zmniejsza stabilność oleju rzepakowego [Krygier 2001a, Fito, Torre i Covas 2007].

3. Przemiany jakościowe zachodzące w tłuszczach

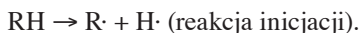
Artykuły spożywcze są grupą produktów, których jakość ma bezpośredni wpływ na zdrowie i kondycję fizyczną człowieka. Jakość tłuszczów w czasie ich przechowywania i użytkowania ulega zmianie. Całokształt przemian zachodzących w tłuszczach określany jest popularnie jełczeniem. Przemiany te mogą być spowodowane czynnikami biochemicznymi i chemicznymi.

Głównymi procesami wywołującymi niekorzystne zmiany w tłuszczach są hydroliza, oksydacja i polimeryzacja. Ochrona tłuszczu przed zepsuciem ma ogromne znaczenie zarówno zdrowotne, jak i gospodarcze. Zapobieganie niekorzystnym zmianom podczas przechowywania tłuszczów polega na wyeliminowaniu szeregu czynników, które przyspieszają ich psucie. Przechowywanie w obniżonej temperaturze, unikanie kontaktu z tlenem atmosferycznym i światłem oraz właściwe pakowanie żywności mogą na jakiś czas zapewnić zachowanie pierwotnej świeżości oraz wartości odżywczej tłuszczu. W związku z tym tłuszcze roślinne należy przechowywać w pomieszczeniach czystych, suchych, chronionych przed obcymi zapachami, ciemnych lub oświetlonych światłem rozproszonym. Temperatura składowania olejów roślinnych powinna wynosić 10–15°C. Wilgotność względna powietrza nie powinna przekraczać 75%. Okres przechowywania oleju może wynosić 6, a nawet 12 miesięcy, licząc od daty produkcji, w zależności od rodzaju oleju. Oleje przechowywane bez dostępu światła w temperaturze około 8°C zachowują znacznie dłużej świeżość, co potwierdzają badania własne [Kondratowicz-Pietruszka i Ostasz 2010].

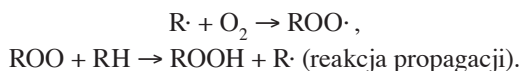
Utlenianie, czyli oksydacja, to samorzutne przyłączenie tlenu atmosferycznego przez nienasycone kwasy tłuszczowe, prowadzące do powstania wodoronadtlenków. Jest to najczęstsza forma psucia się tłuszczów [Wroniak i Łubian 2008]. Zmiana smaku i zapachu tłuszczów w wyniku tych procesów jest popularnie określana mianem jełczenia oksydacyjnego. Utlenianie kwasów tłuszczowych może przebiegać przy współudziale enzymów, konsekwencją czego są zmiany smaku, zapachu i barwy produktu, głównie przy przechowywaniu mąki, kasz oraz orzechów. Oksydacja bez udziału enzymów, czyli na drodze chemicznej, określana jest mianem autooksydacji. Autooksydacja obejmuje przemiany tłuszczów polegające na ich reakcji z tlenem atmosferycznym, przy czym produkty tych przemian zwykle same katalizują (przyspieszają) przebieg przemian. Rozpoczęty proces utleniania tłuszczów jest więc bardzo trudny do zahamowania [Brimberg i Kamal-Eldin 2003]. Powstające wolne rodniki rozpoczynają cały szereg chemicznych reakcji – tzw. łańcuch autooksydacji, w którym można wyróżnić trzy podstawowe etapy: inicjację, propagację i terminację.

Inicjacja (zapoczątkowanie reakcji) charakteryzuje się nieznacznymi przemianami w tłuszczach – następuje bardzo powolne gromadzenie się nadtlenków

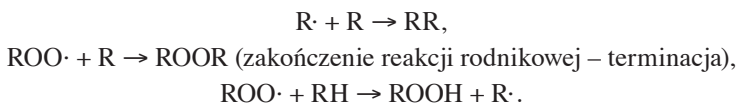
i stopniowe pochłanianie tlenu. Nie zauważa się istotnych zmian cech sensorycznych tłuszczu. Jedną z reakcji tego etapu przedstawia równanie:



Propagacja (rozwijanie reakcji) to okres gwałtownego pochłaniania tlenu, prowadzący do wytworzenia dużej ilości nadtlenków. Nie wywołują one jeszcze istotnych zmian smaku i zapachu tłuszczu oraz zawierających go produktów spożywczych. Zachodzące reakcje można przedstawić za pomocą równań:



Terminacja (zakończenie reakcji) to okres rozpadu nadtlenków, prowadzący do rozrywania długich łańcuchów kwasów tłuszczowych i powstawania produktów o niższej masie cząsteczkowej i budowie chemicznej aldehydów, ketonów, kwasów, węglowodorów, alkoholi i innych związków. Są to często związki lotne (toksyczne), obniżające wartości odżywcze tłuszczu, powodujące nieprzyjemny ostry smak i zapach produktu, zmianę barwy, a ponadto szkodliwie oddziałujące na zdrowie. Produkty takie tracą przydatność do spożycia. Reakcje przebiegające w tym etapie prowadzą do zaniku wolnych rodników, co można przedstawić równaniami:



W wyniku utleniania następuje wzrost zawartości nadtlenków, tj. podwyższenie się wartości liczby nadtlenkowej, przy równoczesnym obniżaniu się wartości liczby jodowej.

W przeciwieństwie do jełczenia hydrolitycznego jełczenie oksydacyjne jest praktycznie niemożliwe do wyeliminowania, można jedynie uzyskać jego opóźnienie. Ważne jest zatem, aby w odpowiedni sposób postępować z tłuszczami w celu ograniczenia szybkości ich autooksydacji. Pozwoli to dłużej zachować dobrą jakość żywności, jej wyższą wartość odżywczą i nieszkodliwość dla zdrowia. Czynnikiem oddziałującymi podczas przechowywania tłuszczów są przede wszystkim:

- światło, promieniowanie ultrafioletowe i promieniowanie gamma,
- podwyższona temperatura,
- zanieczyszczenie śladami metali, szczególnie żelaza i miedzi,
- barwniki naturalne, jak chlorofil, mioglobina, hemoglobina,
- produkty utlenienia innych związków, zwłaszcza nadtlenki i wolne rodniki.

Wśród metod oznaczania jakości tłuszczu wyróżnia się metody pozwalające na jego identyfikację, np. chromatograficzne określenie profilu kwasów tłuszczo-

wych [Kondratowicz-Pietruszka 2010]. Do metod pozwalających zmierzyć stopień niekorzystnych przemian zachodzących w trakcie przechowywania produktu należą natomiast liczba kwasowa i liczba nadtlenkowa [Samotyja i Jura 2012].

4. Kształtowanie jakości roślinnych olejów jadalnych

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania zdrowiem. Jednym ze sposobów dbania o nie jest odpowiednia dieta. Obecnie dużą uwagę zwraca się na osobistą odpowiedzialność konsumentów za to, jaką żywność spożywają i jakie ma ona znaczenie w utrzymaniu zdrowego stylu życia [Górska-Warsewicz 2001]. Stosunek konsumentów do zdrowego odżywiania w ciągu ostatnich 50 lat zmieniał się wielokrotnie. Trendy w odżywianiu ewoluowały od „żywnościowych podstaw” do eliminacji, umiaru i funkcjonalności. Od powszechnego poglądu o spożywaniu trzech głównych posiłków dziennie w latach 50. i 60. ubiegłego wieku, przez usuwanie z diety „złej” żywności w latach 80., zaczęto przechodzić do bardziej proaktywnych i pozytywnych nastawień w XXI w. Nacisk został położony na kontrolowanie ilości spożywanych produktów potencjalnie szkodliwych oraz na wpływ odkryć naukowych w dziedzinie medycyny [Dixon i Kehoe 2002]. Opublikowane przez Instytut Żywności i Żywienia normy żywienia dla ludności w Polsce określają zalecane dzienne spożycie tłuszczu dla osób dorosłych w granicach 30% dostarczanej organizmowi energii, przy zawartości NNKT nie mniejszej niż 3% energii [Ziemiański 1996]. Inni autorzy zalecają, aby z wielonienasyconych kwasów tłuszczowych pochodziło około 9% całej energii dostarczanej organizmowi [Silvers i Scott 2002]. Zalecenia dla ludności Europy zamieszczone w europejskim konsensusie tłuszczowym dotyczą m.in. ograniczenia spożycia kwasów tłuszczowych nasyconych na rzecz wprowadzania do diety kwasów mono- i polienowych oraz eliminacji izomerów trans.

W XXI w. coraz częściej używanym pojęciem staje się jakość. Pojęcie to jest powszechnie stosowane w różnych dziedzinach życia gospodarczego: w produkcji rolnej, przemysłowej, handlu, często również w nauce czy sztuce. Co więcej, jakość jest pojęciem różnie interpretowanym, zmieniającym się, dynamicznym. Jakość produktów spożywczych to złożone zagadnienie [Rogała 2003]. Dla przeciętnego konsumenta jakość ta wiąże się przede wszystkim z wyglądem zewnętrznym, smakiem, zapachem i innymi cechami produktu określonymi za pomocą zmysłów. Jest to ocena najprostsza i spontaniczna, decydująca z reguły o akceptacji lub odrzuceniu produktu. Dopiero w dalszej kolejności w ocenie produktu uwzględniane są inne cechy, jak sytość, wartość odżywcza czy wielkość jednostkowa. Jakość produktów spożywczych w ujęciu kompleksowym należy traktować jako zespół cech jakościowych [Trziszka 2004].

Jakość żywności należy zatem rozumieć jako stopień zdrowotności, atrakcyjności sensorycznej i dostępności w szerokim konsumenckim i społecznym zakresie, istotny w granicach możliwości wyznaczonych przewidzianymi dla tych produktów surowcami, technologią i ceną [Zarządzanie jakością... 2003]. Jakość olejów roślinnych w tym ujęciu można scharakteryzować w trzech głównych kategoriach: zdrowia, atrakcyjności sensorycznej i dostępności [Zalewski 2004].

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie produkcją tzw. bezpiecznej żywności, o gwarantowanej jakości (*quality assurance* – QA). Przyczyniły się do tego: dynamiczny rozwój przemysłu spożywczego, tworzenie rynku konsumenta, narastająca konkurencja, jak również wzrastająca świadomość i wymagania nabywcy [Zarządzanie jakością... 2003]. Żywność oprócz dostarczania niezbędnych składników organizmowi człowieka oraz dawania satysfakcji sensorycznej powinna także mieć odpowiednią jakość zdrowotną, a przede wszystkim zapewniać konsumentom bezpieczeństwo zdrowotne. W odniesieniu do tłuszczów jadalnych zagrożenie może stanowić znaczne zaawansowanie procesu ich autooksydacji. Proces ten powoduje niepożądany wzrost stężenia wodoronadtlenków powstających w reakcjach typu rodnikowego. Istnieje również potrzeba znakowania żywności pod względem zawartości izomerów trans kwasów tłuszczowych. W Stanach Zjednoczonych w 2006 r. wprowadzono obowiązek podawania na etykietach olejów roślinnych poziomu zawartości izomerów trans oraz zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych [List 2004, Mojska 2006].

5. Charakterystyka materiału doświadczalnego i metodyki badań

Przedmiotem badań były wybrane oleje jadalne zakupione w punktach handlu detalicznego. Próby olejów przechowywano w warunkach chłodniczych, bez dostępu światła, w zamkniętych opakowaniach jednostkowych. Badane próby olejów oznaczono w pracy następującymi symbolami:

- A – olej rzepakowy,
- B – olej słonecznikowy,
- C – olej sojowy,
- D – olej z pestek dyni,
- E – olej z pestek winogron,
- F – olej kukurydziany,
- G – olej arachidowy,
- H – olej sezamowy.

Wszystkie oleje przechowywano w temperaturze 8°C przez 100 dób (próby od A do H), a próby olejów A, B, C, D także przez 360 dób.

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenie w próbach: składu kwasów tłuszczowych, liczby kwasowej oraz liczby nadtlenkowej [Żbikowska i Rutkowska 2008].

Skład kwasów tłuszczowych olejów roślinnych oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 5508: *Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych*. Kwasy tłuszczowe analizowano w postaci estrów metylowych uzyskanych z dostarczonych próbek w sposób opisany w normie PN-EN ISO 5509, z zastosowaniem w procesie estryfikacji BF_3 . Analizę wykonano na chromatografie gazowej SRI 8610C z kolumną Restek RTX-2330 l = 105 m, $\varnothing = 0,25$ mm, z detektorem FID, z zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego. Jako wzorzec użyto *Food Industry FAME Mix* firmy Restek, nr kat. 35077, będący mieszaniną 37 estrów metylowych kwasów tłuszczowych od C 4 do C 24.

Oznaczanie liczby kwasowej przeprowadzone zostało zgodnie z normą PN-ISO 660:1998: *Oleje i tłuszcze roślinne. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości*. Jako liczba kwasowa jest określana liczba miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zneutralizowania wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu. Liczbę kwasową wyraża się w miligramach na gram.

Oznaczanie liczby nadtlenkowej przeprowadzone zostało zgodnie z normą PN-ISO 3960:1996: *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej*. Liczba nadtlenkowa to ilość substancji w próbce, które utleniają jodek potasu w odpowiednich warunkach oznaczania, wyrażona jako milirównoważniki aktywnego tlenu w kilogramie ($\text{mEq O}_2/\text{kg}$).

Zmiany liczby nadtlenkowej w czasie przechowywania prób olejów opisano za pomocą funkcji kinetycznych [Kondratowicz-Pietruszka 1995, Kondratowicz-Pietruszka i in. 1990].

6. Analiza wyników badań

Wyniki analizy chromatograficznej kwasów tłuszczowych w poszczególnych próbach zostały zamieszczone w tabelach 1 i 2. Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych SFA w próbach olejów jest zróżnicowana i wynosi od 7,30% do 18,95%. Badane oleje zawierają od dwóch rodzajów kwasów SFA (próba F – olej kukurydziany) do sześciu rodzajów kwasów SFA (próba D – olej z pestek dyni). Dla wszystkich prób olejów wspólnymi kwasami są kwas C 16:0 oraz C 18:0, wpływające głównie na poziom zawartości SFA w profilu kwasowym olejów. Najniższą zawartością nasyconych kwasów tłuszczowych charakteryzuje się olej rzepakowy (próba A – 6,52%), najwyższa ich zawartość występuje natomiast w oleju z pestek dyni (próba D – 18,15%) i w oleju kukurydzianym (próba F – 16,22%). W pozostałych olejach nasycone kwasy tłuszczowe występują w ilości 10,35–14,05%. Kwasy C 20:0, C 21:0, C 22:0, C 23:0, C 24:0 występują w ilościach śladowych – ich zawartość nie przekracza 1%. Błąd względny oznaczenia kwasu C 16:0 oraz C 18:0 wynosił 3,7%.

Tabela 1. Wyniki analizy składu nasyconych kwasów tłuszczowych SFA, % (m/m)

Kwasy tłuszczowe	Próba							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C 14:0	–	–	–	0,15	–	–	–	–
C 16:0	4,59	6,73	13,22	11,64	7,05	14,64	10,31	9,58
C 18:0	1,93	3,62	3,05	6,51	3,79	1,58	2,37	4,47
C 20:0	0,25	–	–	–	–	–	–	–
C 21:0	–	–	–	–	0,12	–	–	0,18
C 22:0	0,36	0,65	0,47	0,19	0,12	–	–	0,24
C 23:0	–	–	–	0,26	–	–	–	–
C 24:0	0,17	–	–	0,20	–	–	1,69	0,15

Źródło: opracowanie własne.

Nienasycone kwasy tłuszczowe UFA mają dominujący udział w profilu kwasowym olejów roślinnych. Ich udział, wynoszący od 81,04 % dla próby D (olej z pestek dyni) do 92,71% dla próby A (olej rzepakowy), decyduje o właściwościach badanych olejów. Błąd względny oznaczenia kwasów w grupie UFA wynosił 0,5% dla C 18:1, 2,6% dla C 18:2 oraz 0,7% dla C 18:3.

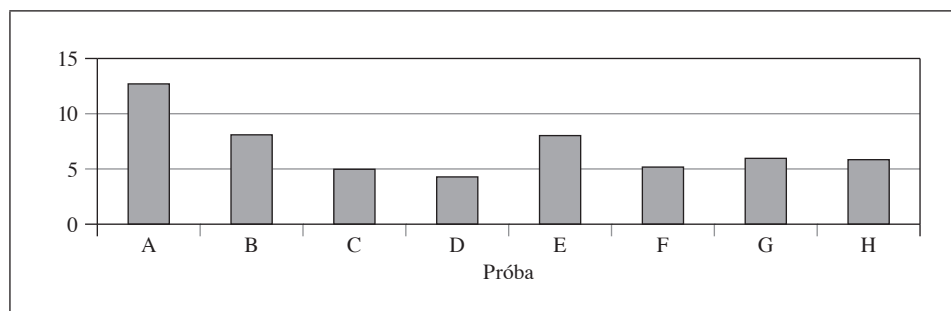
W grupie nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA wśród poszczególnych olejów występuje silne zróżnicowanie zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA (od 19,23% dla próby E do 64,44% dla próby A) oraz polienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA (od 28,27% dla próby A do 69,68% dla próby E).

Tabela 2. Wyniki analizy składu nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA, % (m/m)

Kwasy tłuszczowe	Próba							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C 16:1 (<i>cis</i> -9)	0,19	–	–	0,12	0,14	–	–	0,12
C 18:1 (<i>trans</i> -9)	–	–	–	–	0,18	–	–	–
C 18:1 (<i>cis</i> -9)	62,16	23,93	24,82	38,05	18,73	27,42	54,53	37,58
C 20:1 (<i>cis</i> -11)	1,41	–	–	0,12	0,18	–	–	0,21
C 22:1 (<i>cis</i> -13)	0,68	–	–	–	–	–	–	–
C 18:2 (<i>trans</i> -9,12)	–	–	–	–	–	–	–	0,71
C 18:2 (<i>cis</i> -9,12)	19,39	64,47	53,05	42,05	69,23	55,76	25,46	45,86
C 18:3 (<i>cis</i> -6,9,12)	0,58	ślady	–	0,44	0,18	0,74	1,09	0,54
C 18:3 (<i>cis</i> -9,12,15)	8,30	0,60	5,37	0,26	0,27	–	1,59	0,34
C 20:3 (<i>cis</i> -8,11,14)	–	–	–	–	–	–	2,59	–
C 22:6 (<i>cis</i> -4,7,10,13,16, 19)	–	–	–	–	–	–	0,37	–

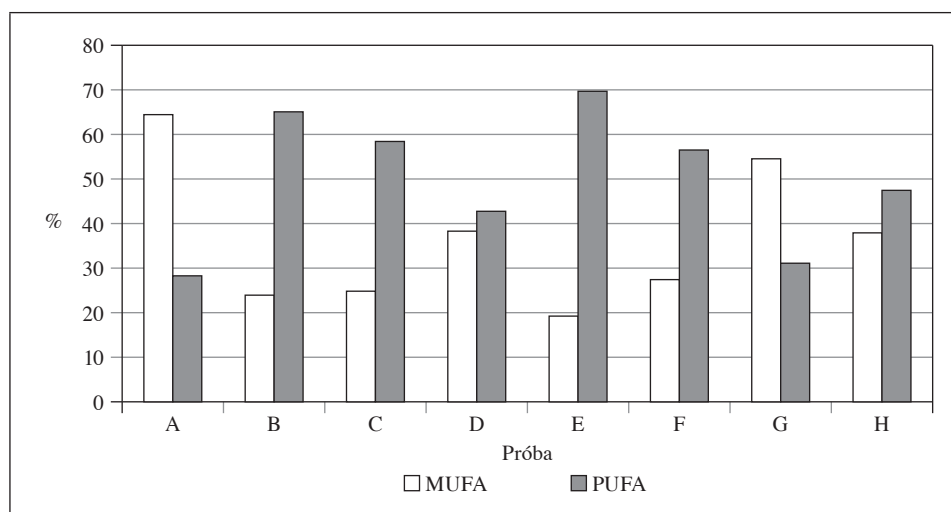
Źródło: opracowanie własne.

Stosunki zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA do nasyconych SFA w próbach olejów mieszczą się w granicach od 4,28% dla próby D (olej z pestek dyni) do 8,09% dla próby B (olej słonecznikowy). Wyjątek stanowi próba A (olej rzepakowy), dla której stosunek UFA do SFA wynosi 12,70% (rys. 1).



Rys. 1. Stosunek zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA do nasyconych SFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 2. Zawartość mononienasyconych MUFA i polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.

W grupie nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA wśród poszczególnych olejów występuje silne zróżnicowanie zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA – od 19,23% dla próby E (olej z pestek winogron) do 64,44%

dla próby A (olej rzepakowy) – oraz polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA – od 28,27% dla próby A do 69,68% dla próby E. Błąd względny oznaczenia kwasów w grupie MUFA wynosił 0,5%. Na uwagę zasługuje skład kwasów tłuszczowych oleju arachidowego (próba G). Olej ten zawiera kwasy tłuszczowe MUFA na poziomie 54,53% oraz 31,10% w przypadku PUFA. Skład oleju arachidowego (próba G) spośród wszystkich badanych olejów jest najbardziej zbliżony do składu oleju rzepakowego (próba A) (rys. 2).

Obecnie oleje rzepakowe przeznaczone do spożycia są produkowane w Polsce wyłącznie z odmian niskoerukowych, zawierających do 2% kwasu erukowego C 22:1 (*cis*-13) [Krygier 2001a], co potwierdziła przeprowadzona w ramach badań własnych analiza chromatograficzna (0,68%), przy błędzie względnym oznaczenia 0,1%.

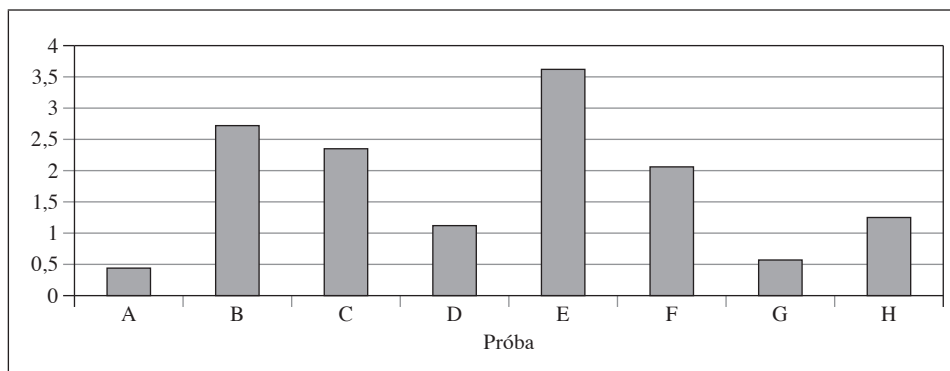
Stosunek zawartości polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA do mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA przedstawiono na rys. 3. Średni błąd względny oznaczenia kwasów w grupie PUFA wynosił 1,6%.

Największą wartością tego stosunku – 3,62 – charakteryzuje się olej z pestek winogron (próba E). Wartości 2,06–2,72 przyjmują stosunki PUFA do MUFA dla prób B, C oraz F (odpowiednio: olej słonecznikowy, sojowy i kukurydziany). Dla pozostałych prób stosunek ten wynosi od 0,57 do 1,25. Najniższą wartość – 0,44 – otrzymano dla oleju rzepakowego (próba A).

Z żywieniowego punktu widzenia ważne są również wartości:

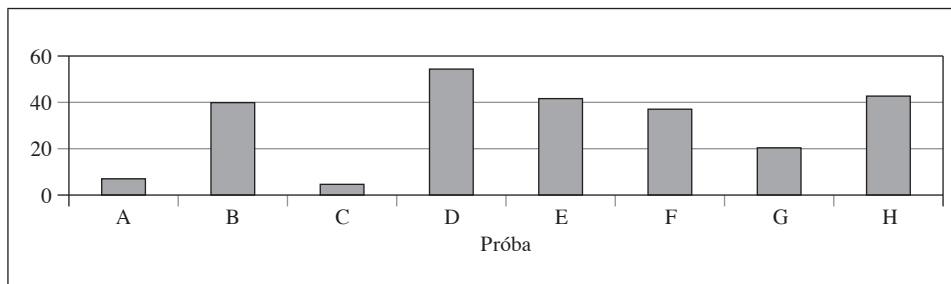
– stosunku zawartości kwasu C 18:1 (*cis*-9) do sumy izomerów C 18:3 w poszczególnych próbkach olejów (rys. 4),

– stosunku zawartości kwasu C 18:2 (*cis*-9,12) do sumy izomerów C 18:3 w poszczególnych próbach olejów (rys. 5).



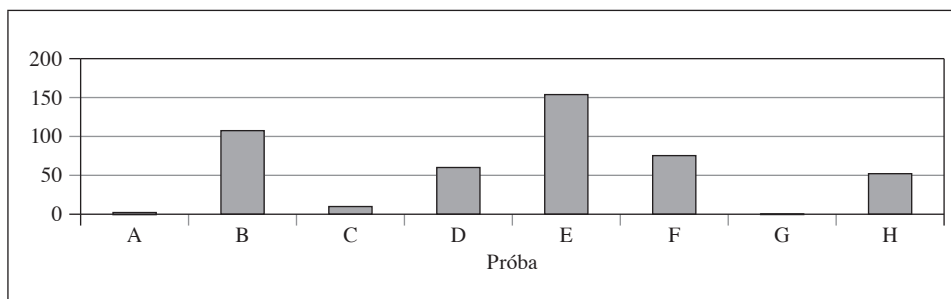
Rys. 3. Stosunek zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA do polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 4. Stosunek zawartości kwasu C 18:1 do sumy izomerów C 18:3 w badanych olejach
Źródło: opracowanie własne.

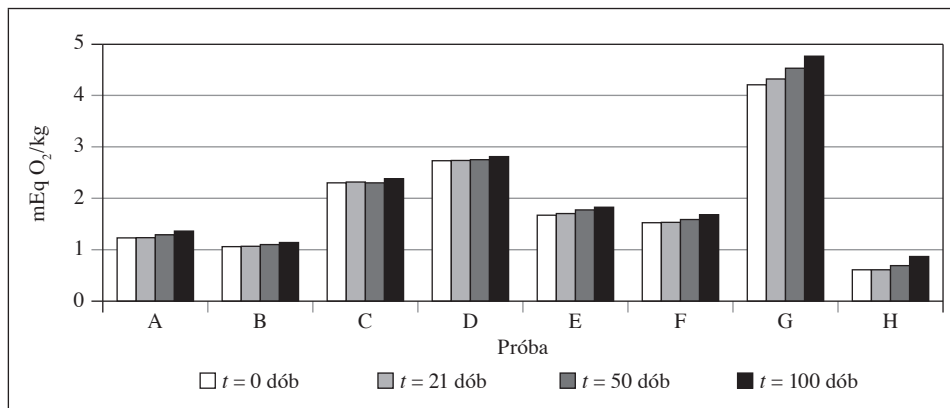
Wartości $C\ 18:1 / \Sigma C\ 18:3$ wynoszą od 4,62 dla próby C (olej sojowy) do 54,36 dla próby D (olej z pestek dyni). Wartości $C\ 18:2 / \Sigma C\ 18:3$ są silnie zróżnicowane i wynoszą od 0,37 dla próby G (olej arachidowy) do 153,80 dla próby E (olej z pestek winogron). W dwóch próbach olejów stwierdzono obecność izomerów trans: C 18:1 (*trans*-9) w próbce E (olej z pestek winogron) w ilości 0,18% oraz C 18:2 (*trans*-9,12) w próbce H (olej sezamowy) w ilości 0,71%.



Rys. 5. Stosunek zawartości kwasu C 18:2 do sumy izomerów C 18:3 w badanych olejach
Źródło: opracowanie własne.

W wyniku przeprowadzonej analizy liczby kwasowej prób olejów świeżych, w czasie $t = 0$, a także po 100 dobach ich przechowywania w temperaturze $8^{\circ}C$ stwierdzono, że wartości liczby kwasowej nie uległy zmianie w żadnej z prób olejów. Wartość liczby kwasowej wynosiła około 0,1 mg/g.

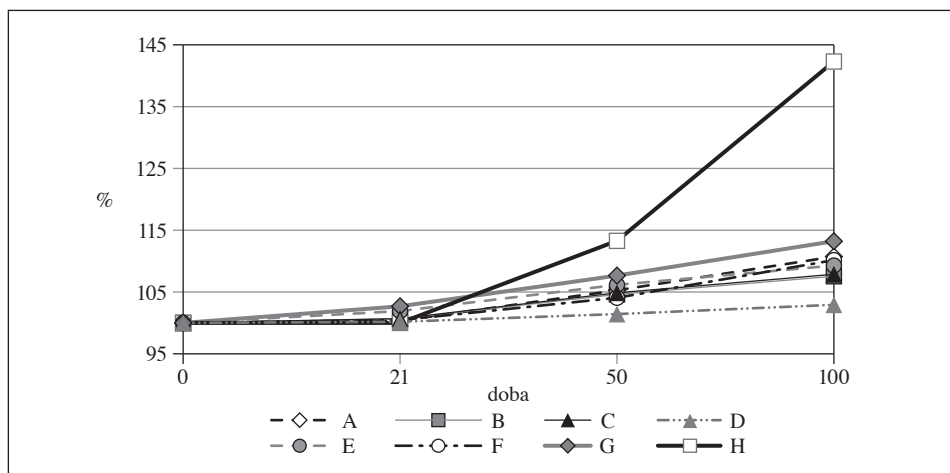
W czasie 100 dób przechowywania olejów w temperaturze $8^{\circ}C$ wartości liczby nadtlenkowej w przypadku każdej próby ulegały zmianom. Dynamikę zmian wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O_2/kg) w czasie przechowywania olejów przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Dynamika zmian wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O_2 /kg) olejów przechowywanych w temperaturze $8^\circ C$

Źródło: opracowanie własne.

Postacie funkcji opisujących zmiany wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O_2 /kg) olejów przechowywanych w temperaturze $8^\circ C$ dla wszystkich prób zaprezentowano na rys. 7. Przedstawienie tych zmian w skali procentowej uwidacznia różnice w zachodzeniu autooksydacji badanych prób olejów. Można przyjąć, w pierwszym przybliżeniu, że okres indukcji dla tych olejów, przechowywanych w temperaturze $8^\circ C$ bez dostępu światła, wynosi 21 dób.



Rys. 7. Postacie funkcji opisujących zmiany wartości liczby nadtlenkowej LN olejów przechowywanych w temperaturze $8^\circ C$ (w %)

Źródło: opracowanie własne.

Do długotrwałych badań przechowalniczych, w celu ustalenia zachodzących zmian oksydacyjnych, wybrano cztery próby olejów: A – olej rzepakowy, B – olej słonecznikowy, C – olej sojowy oraz D – olej z pestek dyni. Badania obejmowały 360 dób przechowywania próbek olejów w temperaturze 8°C bez dostępu światła. Postacie otrzymanych krzywych odzwierciedlające zmiany wartości liczby nadtlenkowej w czasie przechowywania olejów przedstawiono na rys. 8.

Przebieg wszystkich procesów opisują funkcje typu aw – mają one charakter akceleracyjno-wzrostowy. W miarę upływu czasu zwiększa się szybkość wzrostu wartości liczby nadtlenkowej. Funkcje opisujące przebieg wzrostu wartości tego parametru dla wszystkich badanych procesów mają ogólną postać [Kondratowicz-Pietruszka 1995, Kondratowicz-Pietruszka i in. 1990]:

$$\hat{LN}(t) = [LN(0)^{1-n} - k_n(n-1) \cdot t]^{\frac{1}{1-n}} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg},$$

gdzie:

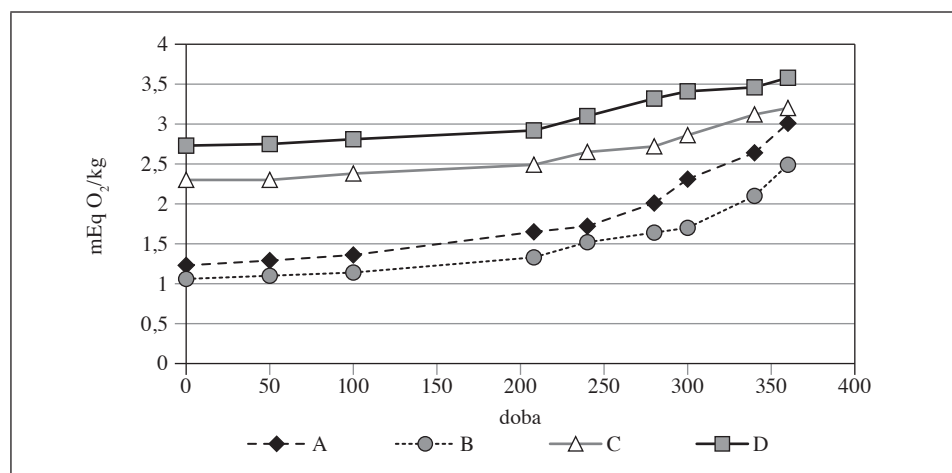
$\hat{LN}(0)$ – początkowa wartość liczby nadtlenkowej,

$\hat{LN}(t)$ – wartość liczby nadtlenkowej w czasie t ,

n – bezwymiarowy rząd reakcji,

k_n – stała szybkości n -tego rzędu,

t – czas.



Rys. 8. Zmiany wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O_2 /kg) przechowywanych olejów
Źródło: opracowanie własne.

Poszukiwanie rzędu n metodą podstawienia do wzoru przeprowadzono na podstawie zmian w szeregu obliczeniowym wartości stałej szybkości k dla różnych rzędów n . W pierwszym przybliżeniu przyjęto, że rząd n równy 3,5 aw

jest najodpowiedniejszy. Wybór rzędu $n = 3,5$ aw wynika z przyjętego założenia, że funkcja dobrze opisuje zbiór danych doświadczalnych, gdy wartość $e_m < 5\%$, które to założenie zostało spełnione w przypadku wszystkich analizowanych prób. Przy takiej wartości błędu należy przyjąć, że dokładność opisu jest wystarczająca [Kondratowicz-Pietruszka 1995, Kondratowicz-Pietruszka i in. 1990].

Analizując dane doświadczalne dotyczące zmiany liczby nadtlenkowej w pozostałych procesach (B, C, D), wprowadzono dla wszystkich procesów rząd $n = 3,5$ aw. Stała szybkości $k_{3,5}$ została wyprowadzona dla procesów typu aw ze wzoru:

$$k_n = \frac{[LN(0)^{1-n} - LN(t)^{1-n}]}{(n-1) \cdot t} \quad LN^{1-n} \cdot d^{-1},$$

gdzie:

$LN(0)$ – początkowa wartość liczby nadtlenkowej,

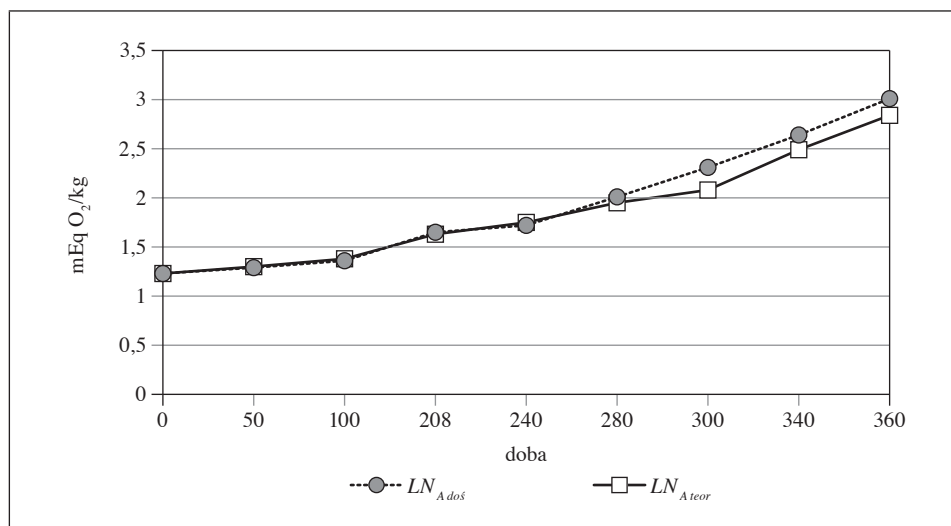
$LN(t)$ – wartość liczby nadtlenkowej w czasie t ,

n – bezwymiarowy rząd reakcji,

k_n – stała szybkości n -tego rzędu,

t – czas,

d – doba.



Rys. 9. Dopasowanie funkcji opisowej do danych doświadczalnych próby A

Źródło: opracowanie własne.

Jako miarę dokładności opisu zbiorów doświadczalnych przez funkcję akceleracyjno-wzrostową, typu aw, zastosowano obliczanie odchylenia wartości doświadczalnej od wartości teoretycznej e_m :

$$e_m = \left| \frac{\hat{LN}(t) - \hat{LN}(t)}{\hat{LN}(t)} \right| \cdot 100\%,$$

gdzie:

$LN(t)$ – wartość liczby nadtlenkowej otrzymana doświadczalnie,

$\hat{LN}(t)$ – wartość liczby nadtlenkowej otrzymana z funkcji opisowej.

Przyjęto, że opis jest dokładny, gdy $e_m < 5\%$.

Wykres zmian wartości oznaczanej liczby nadtlenkowej próby A w czasie przechowywania $LN_{A\ doś}$ oraz funkcji opisowej danych doświadczalnych $LN_{A\ teor} = f(t)$ przedstawiono na rys. 9.

Proces zachodzący w próbie A opisywany jest z dużą dokładnością – $e_m = 3,48\%$. Stała szybkości $k_{3,5}$ wynosi:

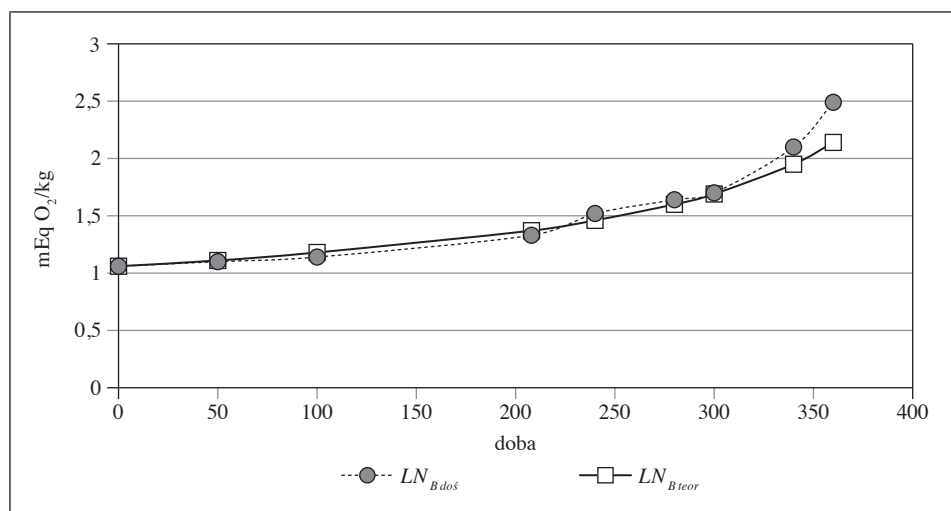
$$k_{3,5} = 0,58075 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

Funkcja opisująca przebieg wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w procesie zachodzącym w próbie A ma postać:

$$\hat{LN}(t) = [1,23^{-2,5} - 0,58075 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot t]^{-\frac{1}{3,5}} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg},$$

$$\hat{LN}(t) = [0,59599 - 1,45188 \cdot 10^{-3} \cdot t]^{-0,4} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}.$$

Wykres zmian wartości oznaczanej liczby nadtlenkowej próby B w czasie przechowywania $LN_{B\ doś} = f(t)$ oraz funkcji opisowej danych doświadczalnych $LN_{B\ teor} = f(t)$ przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Dopasowanie funkcji opisowej do danych doświadczalnych próby B

Źródło: opracowanie własne.

Proces zachodzący w próbie B opisywany jest z dużą dokładnością – $e_m = 4,27\%$. Stała szybkości $k_{3,5}$ wynosi:

$$k_{3,5} = 0,79433 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

Funkcja opisująca przebieg wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w procesie zachodzącym w próbie B ma postać:

$$\begin{aligned} \hat{LN}(t) &= [1,06^{-2,5} - 0,79433 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot t]^{-\frac{1}{3,5}} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}, \\ \hat{LN}(t) &= [0,86444 - 1,98583 \cdot 10^{-3} \cdot t]^{-0,4} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}. \end{aligned}$$

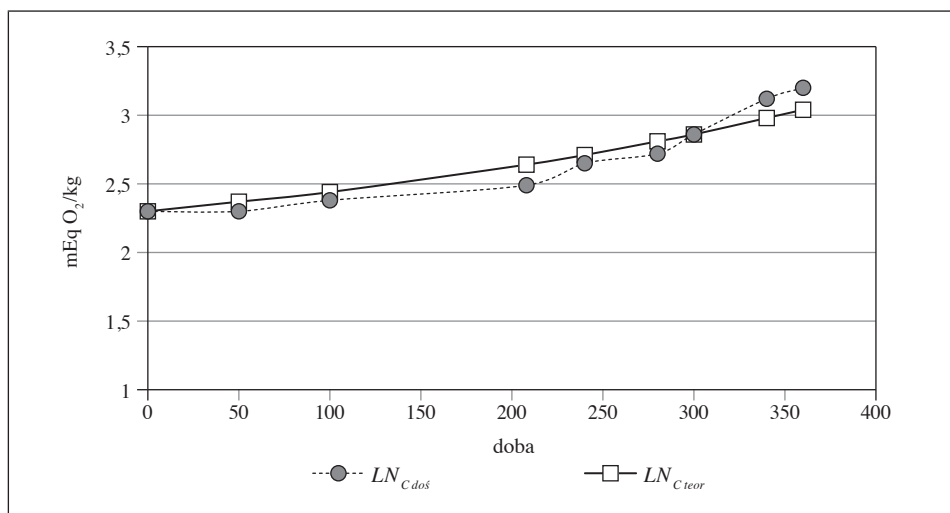
Proces zachodzący w próbie C opisywany jest z dużą dokładnością – $e_m = 2,94\%$. Stała szybkości $k_{3,5}$ wynosi:

$$k_{3,5} = 0,06971 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

Funkcja opisująca przebieg wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w procesie zachodzącym w próbie C ma postać:

$$\begin{aligned} \hat{LN}(t) &= [2,3^{-2,5} - 0,06971 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot t]^{-\frac{1}{3,5}} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}, \\ \hat{LN}(t) &= [0,12465 - 0,17428 \cdot 10^{-3} \cdot t]^{-0,4} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}. \end{aligned}$$

Wykres zmian wartości oznaczanej liczby nadtlenkowej próby C w czasie przechowywania $LN_{C\text{ dos}}$ oraz funkcji opisowej danych doświadczalnych $LN_{C\text{ teor}} = f(t)$ przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Dopasowanie funkcji opisowych do danych doświadczalnych próby C

Źródło: opracowanie własne.

Proces zachodzący w próbce D opisywany jest z dużą dokładnością – $e_m = 2,03\%$. Stała szybkości $k_{3,5}$ wynosi:

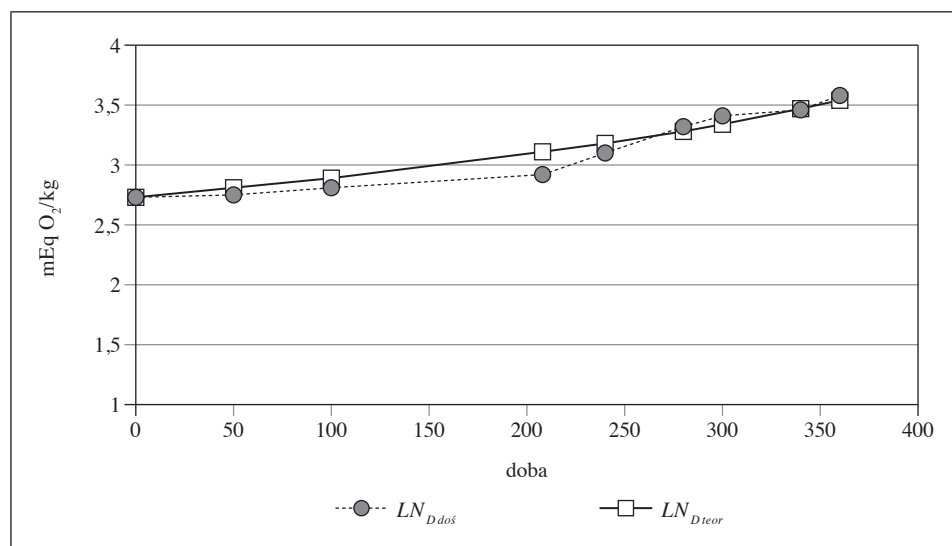
$$k_{3,5} = 0,04300 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

Funkcja opisująca przebieg wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w procesie zachodzącym w próbce D ma postać:

$$\hat{LN}(t) = [2,73^{-2,5} - 0,04300 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot t]^{-\frac{1}{3,5}} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg},$$

$$\hat{LN}(t) = [0,08121 - 0,1075 \cdot 10^{-3} t]^{-0,4} \quad \text{mEq O}_2/\text{kg}.$$

Wykres zmian wartości oznaczanej liczby nadtlenkowej próbki D w czasie przechowywania $LN_{D \text{ dos}}$ oraz funkcji opisowej danych doświadczalnych $LN_{D \text{ teor}} = f(t)$ przedstawiono na rys. 12.



Rys. 12. Dopasowanie funkcji opisowych do danych doświadczalnych próbki D

Źródło: opracowanie własne.

Porównując wartości stałych szybkości dla danego, wspólnego rzędu $n = 3,5$ aw, otrzymuje się odpowiedź na pytanie, ile razy dany proces biegnie szybciej od drugiego.

Najszybciej wartości liczby nadtlenkowej wzrastały w próbce B:

B: $k_{3,5} = 0,79433 \cdot 10^{-3}$ / A: $k_{3,5} = 0,58075 \cdot 10^{-3} = 1,3$ razy szybciej niż w A,

B: $k_{3,5} = 0,79433 \cdot 10^{-3}$ / C: $k_{3,5} = 0,06971 \cdot 10^{-3} = 11,4$ razy szybciej niż w C,

B: $k_{3,5} = 0,79433 \cdot 10^{-3}$ / D: $k_{3,5} = 0,04300 \cdot 10^{-3} = 18,5$ razy szybciej niż w D.

7. Podsumowanie

Podstawową rolę w żywieniu człowieka odgrywają tłuszcze. Występują one w prawie wszystkich dostępnych na rynku produktach spożywczych. Liczną grupę oferowanych produktów stanowią oleje jadalne. Dostarczają one dużej ilości niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz witamin koniecznych do rozwoju i utrzymania dobrego stanu zdrowia. Oleje stanowią bezcenne źródło energii potrzebnej do wykonywania pracy fizycznej, są również nieodzowne do prawidłowego wyglądu i funkcjonowania skóry. Tłuszcze odgrywają także istotną rolę w przygotowaniu posiłków, zwiększając kaloryczność i wartość odżywczą przyrządzanych potraw. Podstawowym warunkiem wszechstronnego zastosowania tłuszczów jest jednak ich odpowiednia jakość zdrowotna.

Dla współczesnego konsumenta jakość żywności oraz – szczególnie – jej bezpieczeństwo to najistotniejsze cechy produktu. Tłuszcze znajdujące się w obrocie handlowym muszą spełniać warunki bezpieczeństwa zdrowotnego oraz wymagania konsumenta pod względem wartości odżywczej, cech sensorycznych oraz dostępności. Na jakość tłuszczów wpływają również warunki transportu i magazynowania. Dużym zagrożeniem dla jakości zdrowotnej żywności są zmiany zachodzące w niej na skutek warunków zewnętrznych i wszelkich czynności manipulacyjnych. Pod wpływem światła lub wilgoci mogą zachodzić w tłuszczach procesy oksydacyjne oraz procesy o charakterze hydrolitycznym. Zmiany te wpływają na obniżenie wartości odżywczej tłuszczu, a także przyczyniają się do powstawania substancji toksycznych. Aby dłużej zachować dobrą jakość żywności, jej wyższą wartość odżywczą i nieszkodliwość dla konsumenta, najlepiej przechowywać produkty tłuszczowe w obniżonej temperaturze, bez dostępu światła i odpowiednim opakowaniu.

Ochrona tłuszczu przed zepsuciem ma ogromne znaczenie zarówno zdrowotne, jak i gospodarcze. Prawidłowe przechowywanie może zapewnić przedłużenie zachowania pierwotnej świeżości i wartości odżywczej tłuszczu. Zapobieganie niekorzystnym zmianom zachodzącym w tłuszczu podczas przechowywania polega na wyeliminowaniu czynników, które przyspieszają jego psucie. Na podstawie przeglądu literatury i badań własnych można stwierdzić, że do czynników determinujących jakość tłuszczów roślinnych w czasie przechowywania zalicza się m.in. skład chemiczny oleju, w tym zawartość kwasu alfa-linolenowego, oraz warunki przechowywania. Na jakość olejów ma również wpływ zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych oraz izomerów trans. Otrzymane wyniki analizy chromatograficznej kwasów tłuszczowych pozwoliły na porównanie składu frakcji kwasów grupy SFA i UFA badanych olejów, jak również na porównanie grupy kwasów MUFA i PUFA, stosunku kwasów C 18:1 do C 18:3 oraz kwasów C 18:2 do C 18:3. Dla wszystkich prób olejów wspólnymi kwasami

są kwasy C 16:0 oraz C 18:0, wpływające głównie na poziom SFA w profilu kwasowym olejów. Przeprowadzona w ramach badań własnych analiza chromatograficzna potwierdziła niską zawartość kwasu erukowego (0,68%) w oleju rzepakowym, przy błędzie względnym oznaczenia 0,1%.

W grupie nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA wśród poszczególnych olejów występuje silne zróżnicowanie zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA – od 19,23% dla próby E (olej z pestek winogron) do 64,44% dla próby A (olej rzepakowy) – oraz polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA od 28,27% dla próby A do 69,68% dla próby E.

W dwóch próbach olejów stwierdzono obecność izomerów *trans*: C 18:1 (*trans*-9) w próbce E (olej z pestek winogron) w ilości 0,18% oraz C 18:2 (*trans*-9,12) w próbce H (olej sezamowy) w ilości 0,71%.

W wyniku przeprowadzonej analizy liczby kwasowej prób olejów świeżych, a także po 100 dobach przechowywania prób olejów w temperaturze 8°C stwierdzono, że wartości liczby kwasowej nie uległy zmianie w żadnej z prób olejów. Świadczy to o niezachodzeniu w tych warunkach procesów hydrolitycznych w badanych próbach.

W czasie 360 dób przechowywania olejów w temperaturze 8°C w przypadku każdej próby zmianom uległy wartości liczby nadtlencowej. Badane procesy typu oksydacyjnego opisano funkcjami typu akceleracyjno-wzrostowymi, aw. Przyjęto, że rząd funkcji opisowej n wynosi 3,5 aw dla wszystkich badanych procesów. Wyprowadzono funkcje opisujące zmiany wzrostu wartości liczby nadtlencowej z dużą dokładnością, co potwierdzają obliczone wartości e_m nieprzekraczające 5%. Porównując wartości stałych szybkości dla danego, wspólnego rzędu $n = 3,5$ aw, otrzymano odpowiedź na pytanie, ile razy dany proces biegnie szybciej od drugiego.

Najszybciej wartości liczby nadtlencowej wzrastały w próbce B (olej słonecznikowy) – 1,3 razy szybciej niż w próbce A (olej rzepakowy), 11,4 razy szybciej niż w próbce C (olej sojowy) oraz 18,5 razy szybciej niż w próbce D (olej z pestek dyni).

Korelacja pomiędzy składem kwasów tłuszczowych poszczególnych olejów a dynamiką procesu ich autooksydacji w warunkach chłodniczych wymaga dalszych badań.

Literatura

- Achremowicz K., Szary-Sworst K. [2005], *Wielonienasycone kwasy tłuszczowe czynnikiem poprawy stanu zdrowia człowieka*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 3 (44).
- Biernat J. [2001], *Żywność, żywność a zdrowie*, Wydawnictwo Astrum, Wrocław.

- Boruc R. [2001], *Chude lata*, „Handel”, nr 9.
- Brimberg U., Kamal-Eldin A. [2003], *On the Kinetics of the Autoxidation of Fats: Influence of Pro-oxidants, Antioxidants and Synergists*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, nr 105.
- Dixon E., Kehoe O. [2002], *Żywność funkcjonalna. Rewolucja zdrowotna*, „Przemysł Spożywczy”, nr 11.
- Fito M., de la Torre R., Covas M.-I. [2007], *Olive Oil and Oxidative Stress*, „Molecular Nutrition & Food Research”, nr 51.
- Flaczyk E. i in. [2006], *Wpływ warunków przechowywania oliwy „extra virgin” na zawartość polifenoli, steroli i skwalenu oraz stabilność oksydacyjną*, „Rośliny Oleiste”, z. 1.
- Gertig H., Przystański J. [2006], *Bromatologia. Zarys nauki o żywności i żywieniu*, PZWL, Warszawa.
- Górska-Warsewicz H. [2001], *Charakterystyka konsumentów tłuszczów*, „Przemysł Spożywczy”, nr 6.
- Górska-Warsewicz H. [2004], *Konsumenci na rynku tłuszczów roślinnych i masła*, „Przemysł Spożywczy”, nr 7.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [1995], *Kinetyczna analiza wybranych krzywych zmian jakości wyrobów*, Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Seria specjalna: Monografie, nr 125, Kraków.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2010], *Charakterystyka profilu kwasów tłuszczowych wybranych olejów roślinnych*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, nr 841, Kraków.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2012a], *Canned Fish as a Source Unsaturated Fatty Acids [w:] Selected Aspects of Food Quality*, red. R. Zielinski, J. Żuchowski, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu, Radom.
- Kondratowicz-Pietruszka E. [2012b], *Kwasy tłuszczowe wybranych olejów roślinnych tłoczonych na zimno*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, nr 899, Kraków.
- Kondratowicz-Pietruszka E. i in. [1990], *Kinetyka kwalitonomiczna. Kinetyka zmian wartości miar cech jakości towarów*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków.
- Kondratowicz-Pietruszka E., Ostasz L. [2010], *Charakterystyka profilu kwasów tłuszczowych przechowywanego oleju rzepakowego produkcji polskiej*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, nr 833, Kraków.
- Krygier K. [2001a], *Nowe, genetycznie modyfikowane odmiany rzepaku*, „Przemysł Spożywczy”, nr 6.
- Krygier K. [2001b], *Rzepak u progu XXI wieku*, „Przemysł Spożywczy”, nr 2.
- Lisińska-Kuśnierz M., Ucherek M. [2003], *Współczesne opakowania*, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków.
- List G.R. [2004], *Decreasing Trans and Saturated Fatty Acid Content in Food Oils*, „Food Technology”, nr 1 (58).
- Makała H. [2004], *Konsumenci na rynku żywności*, „Przemysł Spożywczy”, nr 7.
- Marciniak-Łukasik K. [2011], *Rola i znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 6 (79).
- Minkowski K., Grześkiewicz S., Jerzewska M. [2011], *Ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o dużej zawartości kwasów linolenowych na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 2 (75).

- Mojska H. [2006], *Czy istnieje potrzeba znakowania żywności zawartością izomerów trans kwasów tłuszczowych?*, „Przemysł Spożywczy”, nr 11.
- Ostasz L., Kondratowicz-Pietruszka E. [2007], *Zawartość izomerów trans kwasów tłuszczowych w posmażalnych olejach jadalnych* [w:] Materiały XXXVIII Sesji Naukowej Komitetu Nauki o Żywności PAN, Wydawnictwo UWM, Olsztyn.
- Ostasz L., Kondratowicz-Pietruszka E. [2010], *Struktura asortymentowa oraz zmiany poziomu spożycia masła i tłuszczów roślinnych w Polsce*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, nr 841, Kraków.
- Ostasz L., Kondratowicz-Pietruszka E. [2011], *Charakterystyka kwasów tłuszczowych omega-3 oraz ocena poziomu wiedzy o ich działaniu zdrowotnym*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, nr 874, Kraków.
- PN-EN ISO 5508:1996, *Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych*.
- PN-EN ISO 5509:1996, *Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej*.
- PN-ISO 3960:1996, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej*.
- PN-ISO 660:1998, *Oleje i tłuszcze roślinne. Oznaczanie liczby kwasowej*.
- Rogala P. [2003], *Potwierdzenie jakości*, „Problemy Jakości”, nr 8.
- Rocznik Statystyczny [2010], GUS, Warszawa.
- Samotyja U., Jura E. [2012], *Ocena wpływu modyfikacji metody jodometrycznej na wynik oznaczenia liczby nadtlenkowej w olejach roślinnych*, „Towaroznawcze Problemy Jakości”, nr 4 (33).
- Silvers K., Scott K. [2002], *Study on Omega-3 and Depression*, „Public Health Nutrition”, vol. 5, nr 3.
- Trziszka T. [2004], *Jakość – najważniejszy wyznacznik rozwoju cywilizacji*, „Przemysł Spożywczy”, nr 7.
- Wroniak M., Krygier K. [2006], *Oleje tłoczone na zimno*, „Przemysł Spożywczy”, nr 7.
- Wroniak M., Łubian M. [2008], *Ocena stabilności oksydatywnej olejów rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu oregano w teście Rancimat i termostatowym*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 4 (59).
- Zalewski R.I. [2004], *Zarządzanie jakością w produkcji żywności*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
- Zarządzanie jakością i bezpieczeństwem żywności. Integracja i informatyzacja systemów* [2003], red. J. Kijowski, T. Sikora, WNT, Warszawa.
- Ziemiański Ś. [1996], *Tłuszcze w żywieniu człowieka – nowe koncepcje i zalecenia*, „Przemysł Spożywczy”, nr 10.
- Żbikowska A., Rutkowska J. [2008], *Skład kwasów tłuszczowych a jakość i przydatność technologiczna tłuszczów do pieczenia*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 4 (59).

Changes in the Quality of Vegetable Oils Stored in Refrigeration

The factors that determine the quality of fats in oils during storage include, among other things, the chemical composition of the oil and the storage conditions. The aim of this study was to analyse these fatty acid profile of selected oils and to determine the changes in the quality of rapeseed oil, sunflower oil, soybean oil, pumpkin seed oil, stored for 360 days under refrigeration at a temperature of 8°C and protected from light, in unopened packaging. It was found that the acid value did not change in any of the

oil samples. The peroxide values underwent change for each sample. The processes are described by acceleration and growth functions in aw . It is assumed that the order of the descriptive function is $n = 3.5$ aw for all test processes. Functions were derived that describe changes in the increase in peroxide value with high accuracy, as confirmed by calculated e_m values not exceeding 5%.

Keywords: oils, storage, kinetics, dynamics of processes.