

Lidia Ostasz

Katedra Chemii Ogólnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Analiza zmian oksydacyjnych i zawartości kwasów tłuszczowych w oleju „Kujawski” pod wpływem ogrzewania mikrofalowego

Streszczenie

Celem badań była analiza zmian jakościowych zachodzących w oleju podczas ogrzewania mikrofalowego. Przedmiotem badań był olej „Kujawski”, produkcji ZT „Kruszwica”, zakupiony w punkcie handlu detalicznego. Próbkę oleju ogrzewano w reaktorze mikrofalowym RM 800. Wykorzystano mikrofałe o mocy: 200, 400, 600 i 800 W. Czas ogrzewania próbek olejów wynosił 3–30 minut.

W wyniku ogrzewania próbek oleju mikrofalami zaobserwowano wzrost ich temperatury w zależności od zastosowanej mocy mikrofal. Efektem tego były zmiany oksydacyjne w próbkach oleju, o czym świadczy wzrost liczby nadtlenkowej, liczby anizydynowej oraz wskaźnika Totox. Wartości tych parametrów wzrastały w czasie we wszystkich analizowanych próbkach oleju. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 400–800 W zmiany wartości liczby anizydynowej i wskaźnika Totox w czasie obrazują krzywe rosnące wypukłe. Im wyższa była moc mikrofal, tym wyższe wartości tego parametru obserwowano w próbkach. Najwyższą wartość liczby anizydynowej – 143,8 – stwierdzono w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach. Najwyższą wartość wskaźnika Totox – 155,4 mEq O₂/kg – stwierdzono także w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach.

Słowa kluczowe: olej „Kujawski”, ogrzewanie mikrofalowe, zmiany oksydacyjne, skład kwasów tłuszczowych.

1. Wprowadzenie

Ogrzewanie w kuchenkach mikrofalowych jest jednym ze sposobów przygotowywania potraw wymagających zastosowania podwyższonej temperatury. Zastosowanie kuchenek mikrofalowych (zarówno w gospodarstwach domowych, jak i gastronomii) nie ogranicza się jednak do podgrzewania potraw – możliwe jest także wykorzystanie mikrofal np. do smażenia produktów. Zaletą tej metody ogrzewania jest przede wszystkim krótszy czas stosowanej obróbki termicznej, gdyż energia cieplna z wnętrza produktu rozprawdzana jest w każdym kierunku, dając efekt równomiernego nagrzewania całej objętości produktu. Wiąże się to z mniejszymi zmianami degradacyjnymi medium grzewczego, np. oleju, które są konsekwencją wielokierunkowych przemian chemicznych i fizycznych [Cerretani i in. 2009, Gharachorloo i in. 2010].

Pod wpływem obróbki termicznej olejów, w podwyższonej temperaturze i w obecności tlenu zachodzą niekorzystne reakcje utleniania kwasów tłuszczowych – dochodzi do wytworzenia pierwotnych i wtórnych produktów reakcji utleniania: wodoronadtlenków, wolnych kwasów tłuszczowych, ketonów, aldehydów oraz produktów polimeryzacji. Powstające produkty obniżają wartość odżywczą olejów [Buczek i Ostasz 2011, Ostasz 2007].

Tłuszcze z uwagi na zawartość kwasów tłuszczowych, cholesterolu, steroli roślinnych i witamin z grupy A, D, E oraz K należą do podstawowych składników żywności i mają istotny wpływ na zdrowie człowieka. Organizm człowieka może syntetyzować kwasy tłuszczowe nasycone i jednonienasycone, natomiast kwasy tłuszczowe wielonienasycone muszą być mu dostarczane z żywnością ze względu na brak układów enzymatycznych zdolnych do wprowadzania wiązań podwójnych w pozycjach *n*-6 i *n*-3 łańcucha węglowego. W olejach występują wielonienasycone kwasy tłuszczowe, zaliczane do niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny *n*-6 kwasu linolowego i *n*-3 kwasu linolenowego. Znaczenie prozdrowotne kwasów z rodziny *n*-6 objawia się głównie w profilaktyce chorób układu sercowo-naczyniowego. Kwasy z rodziny *n*-3 stanowią ważny składnik mózgu, komórek nerwowych, komórek mięśnia sercowego i siatkówki oka [Minkowski i in. 2011].

Istotnym problemem w wykorzystaniu polienowych kwasów tłuszczowych o budowie trienowej jest szybkie tempo zachodzenia w nich zmian oksydacyjnych. Kwasy te są wyjątkowo labilnym składnikiem olejów roślinnych, a ich niepożądane przemiany zarówno sensoryczne, jak i chemiczne mogą być determinantą jakości olejów. Utlenienie nienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie wielonienasyconych, zaliczanych do NNKT, sprawia, że oleje stają się źródłem produktów utleniania, które wywierają niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka [Minkowski i in. 2010].

Oleje wykorzystywane do obróbki termicznej z zastosowaniem mikrofal są przedmiotem wielu badań. Powstające produkty utlenienia i degradacji tłuszczów

można oznaczać za pomocą metod analizy chemicznej. Zalicza się do nich następujące wskaźniki: liczbę nadtlenkową, liczbę kwasową, liczbę anizydynową oraz wskaźnik Totox. Wyróżnia się ponadto zawartość takich składników, jak związki polarne, sprzężone dieny oraz trieny i inne [Cerretani i in. 2009, Gharachorloo i in. 2010, Lukešová i in. 2009].

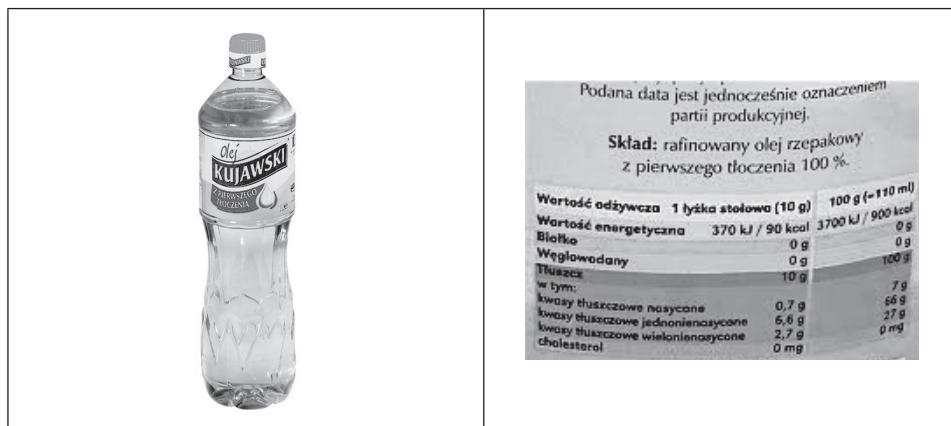
Celem prezentowanych badań była analiza zmian oksydacyjnych zachodzących w oleju „Kujawski” podczas ogrzewania mikrofalami o mocy 200–800 W.

2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań był olej „Kujawski”, produkcji ZT Kruszwica, zakupiony w punkcie handlu detalicznego. Jest to olej rafinowany, uzyskiwany z wyselekcjonowanych nasion rzepaku w procesie pierwszego tłoczenia (rys. 1).

Opakowania olejów użytych do analizy stanowią butelki PET o pojemności 1 l. Według informacji podanych na opakowaniu wartość energetyczna badanego oleju wynosi około 3700 kJ (900 kcal)/100 g. Zgodnie z zaleceniami producenta olej ten może być wykorzystywany na zimno, np. do sałatek, oraz do obróbki termicznej w wyższych temperaturach, czyli do smażenia i pieczenia. Zawartość kwasów tłuszczowych w 100 g produktu na podstawie etykiety produktu wynosi:

- nasycone kwasy tłuszczowe: 7,0 g,
- jednonienasycone kwasy tłuszczowe: 66,0 g,
- wielonienasycone kwasy tłuszczowe: 27,0 g.



Rys. 1. Opakowanie oleju „Kujawski” oraz etykieta produktu

Źródło: strona internetowa producenta: www.kujawski.pl/OlejKujawski.aspx (dostęp: 10.02.2012).

Olej ogrzewano w reaktorze mikrofalowym RM 800. Próbkę oleju o masie 50 g odważono w kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml i ogrzewano je mikrofalami o mocy: 200, 400, 600 i 800 W. Czas ogrzewania poszczególnych próbek oleju wynosił: 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 oraz 30 minut. Próbkę oleju poddane ogrzewaniu mikrofalami o mocy 200–800 W oznaczono symbolami, w których uwzględniono zastosowaną moc mikrofal oraz czas ogrzewania. Przykładowe symbole oznaczają:

- 200/12 – próbki oleju ogrzewane w czasie 12 minut mikrofalami o mocy 200 W,
- 400/24 – próbki oleju ogrzewane w czasie 24 minut mikrofalami o mocy 400 W,
- 600 W – próbki oleju ogrzewane mikrofalami o mocy 600 W,
- 800 W – próbki oleju ogrzewane mikrofalami o mocy 800 W.

Do oceny zmian jakościowych zachodzących w oleju nieogrzewanym i ogrzewanym wykorzystano wskaźniki jakościowe wyznaczone na podstawie odpowiednich norm PN-EN ISO i PN-ISO. W ocenie zmian jakości olejów, zachodzących pod wpływem ogrzewania, wzięto pod uwagę następujące wskaźniki: liczbę nadtlenkową, liczbę anizydynową, liczbę kwasową oraz liczbę jodową. Wymienione parametry wyznaczono w oleju nieogrzewanym (oznaczonym w pracy jako KUI 0) oraz w oleju ogrzewanym przy użyciu mikrofal w danym czasie t . Ponadto w oleju nieogrzewanym oraz oleju ogrzewanym w czasie t wynoszącym 12 oraz 24 minuty oznaczono skład wyższych kwasów tłuszczowych.

Liczbę nadtlenkową LN , wyrażoną w milirównoważnikach aktywnego tlenu zawartych w kilogramie tłuszczu ($\text{mEq O}_2/\text{kg}$), wyznaczono zgodnie z normą *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej* [PN-EN ISO 3960:2010]. Zasada oznaczenia ilości nadtlenków polega na rozpuszczeniu próbki tłuszczu w roztworze lodowatego kwasu octowego i chloroformu. Po dodaniu jodku potasu do roztworu następuje jego utlenienie do wolnego jodu pod wpływem występujących w roztworze nadtlenków. Wydzielony jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu (VI) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Liczbę anizydynową LA oznaczono zgodnie z normą *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej* [PN-EN-ISO 6885:2008]. Liczba anizydynowa jest to stukrotnie zwiększona wartość absorpcji badanego roztworu, który przereagował z p -anizydyną, zmierzona przy długości fali 350 nm w kuwecie o grubości 10 mm. Zasada oznaczenia polega na reakcji aldehydów obecnych w próbce tłuszczu z roztworem p -anizydyny i na spektrofotometrycznym pomiarze absorpcji następujących roztworów: przereagowanego, nieprzereagowanego oraz próby ślepej. Roztwór przereagowany A_1 jest roztworem p -anizydyny i próbki tłuszczu, roztwór nieprzereagowany A_0 jest roztworem kwasu octowego i próbki tłuszczu. Ślepą próbę A_2 stanowi roztwór izooktanu i p -anizydyny.

Liczbę kwasową LK , wyrażoną w mg KOH/g tłuszczu, wyznaczono zgodnie z normą *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej* [PN-EN ISO 660:2010]. Liczba kwasowa jest to liczba miligramów wodorotlenku

potasu KOH potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w próbce tłuszczu rozpuszczonej w alkoholu etylowym. Miareczkowanie wolnych kwasów tłuszczowych mianowanym roztworem zasady potasowej przeprowadza się w obecności fenoloftaleiny.

Liczbę jodową *LI* oznaczono według normy *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej* [PN-ISO 3961:2011]. Liczba jodowa jest to liczba gramów jodu, który przyłącza około 100 g badanego tłuszczu. Zasada oznaczenia polega na rozpuszczeniu próbki tłuszczu w mieszaninie kwasu octowego lodowatego i tetrachlorku węgla. W tych warunkach po dodaniu do roztworu bromku jodku następuje przyłączenie fluorowców do podwójnych wiązań nienasyconych kwasów tłuszczowych. Nadmiar fluorowca oznacza się przez wprowadzenie do mieszaniny jodku potasu, który utlenia się do wolnego jodu. Uwolniony jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczynu (VI) sodu.

Skład kwasów tłuszczowych olejów roślinnych oznaczono zgodnie z normą *Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych* [PN-EN ISO 5508:1996], z zastosowaniem jako wzorca *Food Industry FAME Mix* firmy Restek, nr kat. 35077. Badania przeprowadzono w Pracowni Chromatografii Gazowej Laboratorium Badawczego Wydziału Towaroznawstwa UEK w Krakowie. Kwasy tłuszczowe analizowano w postaci estrów metylowych uzyskanych z dostarczonych próbek w sposób opisany w normie *Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej* [PN-EN ISO 12966-2:2011]. Analizę wykonano na chromatografie gazowym SRI 8610C z kolumną Restek RTX-2330 l = 105 m, Ø = 0,25 mm, z detektorem FID, z zastosowaniem wodoru jako gazu nośnego. Jako wzorzec użyto wspomniany już *Food Industry FAME Mix* firmy Restek, nr kat. 35077, będący mieszaniną 37 estrów metylowych kwasów tłuszczowych: C 4:0, C 6:0, C 8:0, C 10:0, C 11:0, C 12:0, C 13:0, C 14:0, C 14:1 (*cis*-9), C 15:0, C 15:1, C 16:0, C 16:1 (*cis*-9), C 17:0, C 17:1 (*cis*-10), C 18:0, C 18:1 (*trans*-9), C 18:1 (*cis*-9), C 18:2 (*trans*-9,12), C 18:2 (*cis*-9,12), C 18:3 (*cis*-6,9,12), C 18:3 (*cis*-9,12,15), C 20:0, C 20:1 (*cis*-11), C 21:0, C 20:2 (*cis*-11,14), C 22:0, C 20:3 (*cis*-8,11,14), C 22:1 (*cis*-13), C 20:3 (*cis*-11,14,17), C 20:4 (*cis*-5,8,11,14), C 23:0, C 22:2 (*cis*-13,16), C 20:5 (*cis*-5,8,11,14,17), C 24:0, C 24:1 (*cis*-15), C 22:6 (*cis*-4,7,10,13,16,19).

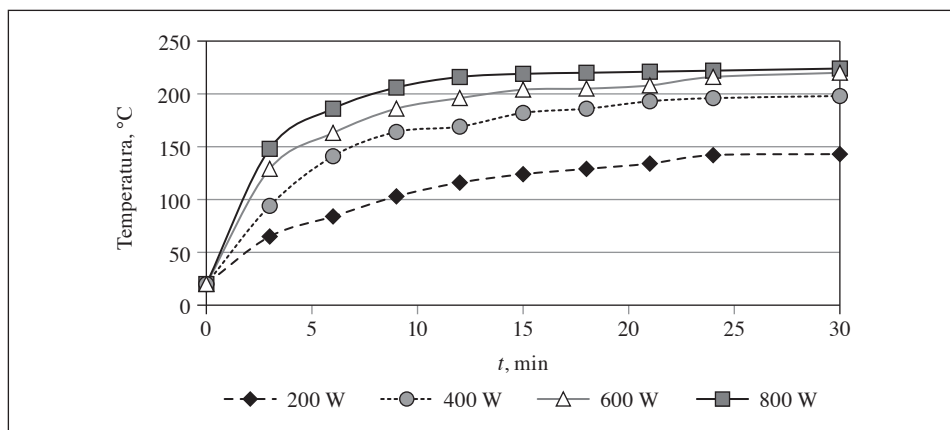
3. Analiza wyników badań

3.1. Wyniki oznaczeń liczb charakterystycznych

Wyniki pomiaru temperatury ogrzewanego oleju oraz oznaczeń liczb charakterystycznych przedstawiono na rys. 2–7. Na rys. 2 zaprezentowano wyniki pomiaru temperatury próbek oleju w czasie ich ogrzewania mikrofalami o mocy 200–800 W.

Zastosowanie mikrofal o mocy 200 W spowodowało ogrzewanie próbek oleju maksymalnie do temperatury 142–143°C. Podane temperatury zaobserwowano po 24 minutach ogrzewania próbek. Im wyższa była moc mikrofal, tym wyższe temperatury olejów obserwowano w próbkach. Wynosiły one:

- 142–143°C w czasie 24–30 minut (200 W),
- 193–198°C w czasie 21–30 minut (400 W),
- 216–220°C w czasie 24–30 minut (600 W),
- 220–224°C w czasie 18–30 minut (800 W).

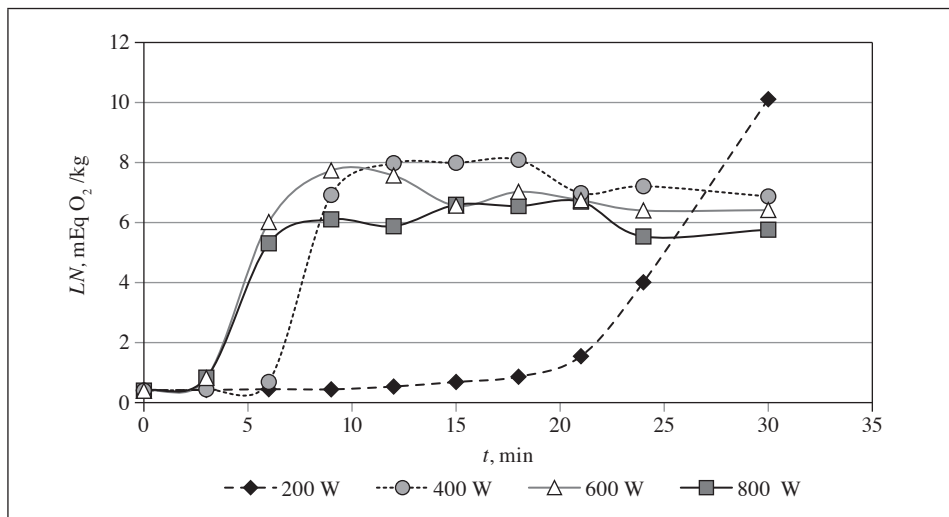


Rys. 2. Zmiany temperatury w oleju „Kujawski” w czasie ogrzewania mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

Wyniki analiz zmian liczby nadtlenkowej i anizydynowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy przedstawiono na rys. 3 i 4. Liczba nadtlenkowa jest parametrem pozwalającym ocenić wstępne stadium zachodzących zmian oksydacyjnych, czyli stwierdzić obecność pierwotnych produktów utlenienia olejów, przede wszystkim wodoronadtlenków. Wartości liczby nadtlenkowej w efekcie ogrzewania mikrofalami wzrastały w czasie (rys. 3).

W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 200 W zaobserwowano niewielkie zmiany wartości liczby nadtlenkowej, mieszczące się w przedziale 0,42–10,1 mEq O₂/kg, przy czym przez 18 minut ogrzewania wartości tego parametru były mniejsze od 1 mEq O₂/kg. Zmiany wartości liczby nadtlenkowej w tych warunkach ogrzewania miały charakter krzywej rosnącej wypukłej. Oznacza to, że szybkość wzrostu tego parametru była niewielka, a większą szybkość stwierdzono w ostatnim etapie ogrzewania, czyli w czasie 24–30 minut.



Rys. 3. Zmiany wartości liczby nadtlenkowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

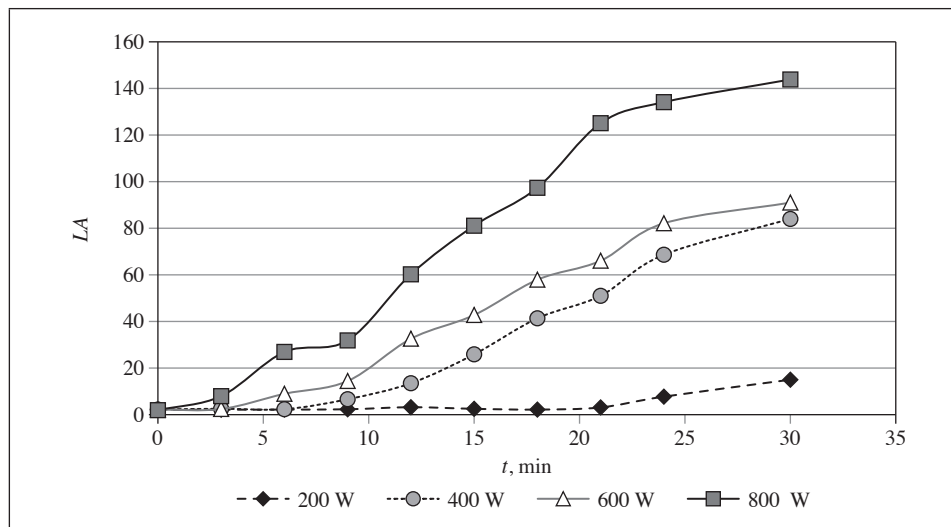
Źródło: badania własne.

W oleju ogrzewanym przy użyciu większej mocy mikrofal, czyli 400–800 W, zmiany wartości liczby nadtlenkowej obrazują krzywe rosnące wklęsłe. Oznacza to, że szybkość wzrostu tego parametru od początku ogrzewania była znacznie wyższa niż przy mocy 200 W. Po osiągnięciu maksymalnych wartości tego parametru w czasie 6–12 minut ogrzewania zaobserwowano już niewielkie zmiany aż do końca ogrzewania. Maksymalne wartości liczby nadtlenkowej w próbkach ogrzewanych mikrofalami o mocy 400–800 W wynosiły:

- około 8 mEq O₂/kg w czasie 12–18 minut ogrzewania (400 W),
- 7,5–7,7 mEq O₂/kg w czasie 9–12 minut ogrzewania (600 W),
- 6,1–6,7 mEq O₂/kg w czasie 9–21 minut ogrzewania (800 W).

Na rys. 4 przedstawiono zmiany wartości liczby anizydynowej w ogrzewanym oleju „Kujawski”. Jest to parametr wskazujący na obecność wtórnych produktów utleniania olejów, głównie aldehydów. Wartości liczby anizydynowej wzrastały w czasie we wszystkich analizowanych próbkach oleju. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 400–800 W zmiany tego parametru w czasie obrazują krzywe rosnące wypukłe. Im wyższa była moc mikrofal, tym wyższe wartości tego parametru obserwowano w próbkach. Najwyższą wartość – 143,8 – stwierdzono w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach. W próbkach olejów ogrzewanych mikrofalami o niższej mocy, a więc 400 i 600 W, wartości te były niższe i wynosiły odpowiednio 84 i 91. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 200 W zaobserwowano natomiast najmniejsze zmiany wartości liczby

anizydynowej. W czasie ogrzewania 3–21 minut wartość tego parametru mieściła się w przedziale 2,2–3,1, a po 30 minutach ogrzewania wzrosła do 15.



Rys. 4. Zmiany wartości liczby anizydynowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

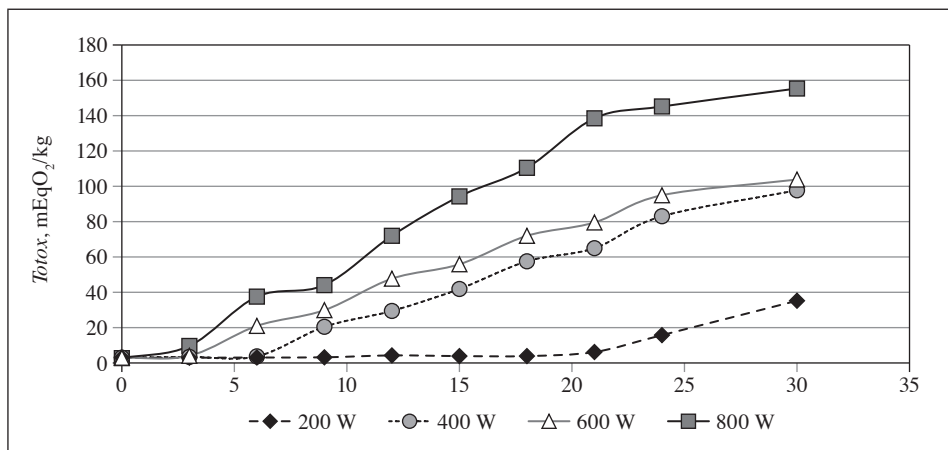
Źródło: badania własne.

Na rys. 5 przedstawiono zmiany wartości wskaźnika Totox w ogrzewanym oleju „Kujawski”. Wskaźnik ten określa ogólny stopień utlenienia oleju na podstawie zmian liczby nadtlenkowej LN i anizydynowej LA . Wskaźnik Totox obliczono zgodnie z normą *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox* [PN-93 A-86926:1996], ze wzoru:

$$Totox = 2 \cdot LN + LA.$$

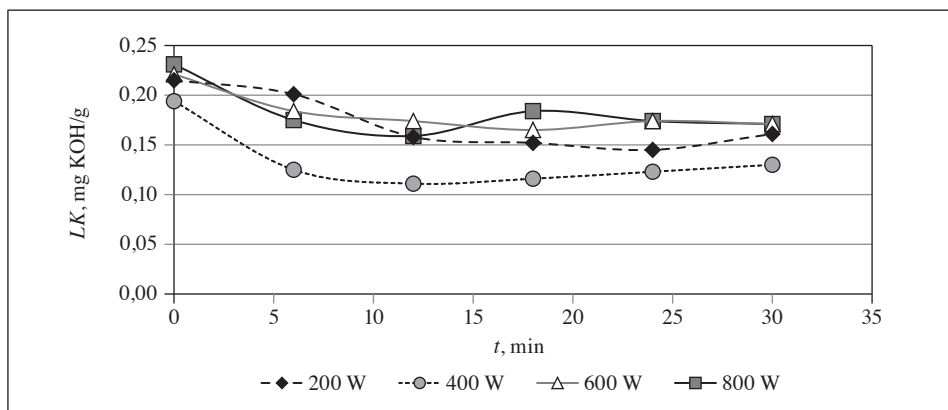
Wartości tego parametru wzrastały w czasie, podobnie jak wartości liczby anizydynowej. Charakter tych zmian był analogiczny do zmian liczby anizydynowej we wszystkich badanych olejach. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 400–800 W zmiany wartości wskaźnika Totox w czasie obrazują krzywe rosnące wypukłe. Im wyższa była moc mikrofal, tym wyższe wartości tego parametru obserwowano w próbkach. Najwyższą wartość – 155,4 mEq O_2 /kg – stwierdzono w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach. W próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o niższej mocy, a więc 400 i 600 W, wartości te były niższe i mieściły się w przedziale 97,7–103,8 mEq O_2 /kg. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 200 W zaobserwowano natomiast

najmniejsze zmiany wartości liczby anizydynowej. W czasie ogrzewania 3–21 minut wartość tego parametru zmieniała się w przedziale 3,0–6,2 mEq O₂/kg, a po 30 minutach ogrzewania wzrosła do 35,2 mEq O₂/kg.



Rys. 5. Zmiany wartości wskaźnika Totox w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

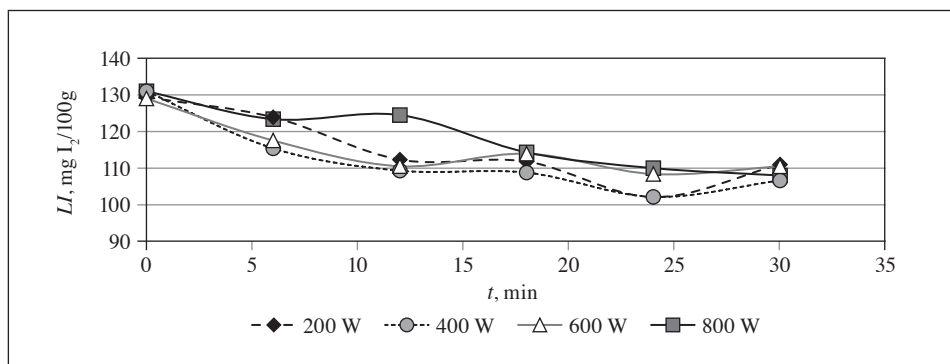


Rys. 6. Zmiany wartości liczby kwasowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

Kolejnym analizowanym parametrem była liczba kwasowa. Wartość tego wskaźnika określa stopień hydrolizy tłuszczu, którego produktami są wolne kwasy tłuszczowe, ulegające w dalszych etapach ogrzewania procesom utleniania. Para-

metr ten jest wykorzystywany do oceny stanu świeżości i przydatności oleju do spożycia. W olejach rafinowanych – a taki właśnie olej był przedmiotem badań – liczba kwasowa nie powinna przekraczać 0,6 mg KOH/g. Wartości tego parametru utrzymywały się na zbliżonym poziomie w badanych próbkach oleju „Kujawski” w cyklu jego ogrzewania (rys. 6).



Rys. 7. Zmiany wartości liczby jodowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

Wartość liczby jodowej w olejach wskazuje przede wszystkim na stopień nienasylenia kwasów tłuszczowych wchodzących w ich skład. Parametr ten służy również do oceny efektów reakcji utlenienia, zachodzących z udziałem kwasów tłuszczowych mono- i polienowych. W próbkach oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami stwierdzono spadek wartości liczby jodowej o 18–24 g I₂/100 g. Zmiany te przedstawiono na rys. 7.

3.2. Wyniki analizy składu kwasów tłuszczowych w oleju „Kujawski”

Wyniki analiz składu kwasów tłuszczowych oleju „Kujawski” ogrzewanego mikrofalami o mocy 200–800 W przedstawiono w tabeli 1 oraz na rys. 8–11. W tabeli 1 podano sumy zawartości kwasów tłuszczowych nasyconych SFA i nienasyconych UFA, z uwzględnieniem sumy kwasów monoenowych MUFA i polienowych PUFA, a także stosunek zawartości kwasów nienasyconych do kwasów tłuszczowych nasyconych $\Sigma \text{UFA} / \Sigma \text{SFA}$.

W oleju „Kujawski” nieogrzewanym i ogrzewanym mikrofalami stwierdzono zmiany we frakcji kwasów tłuszczowych nasyconych. Zmiany te przedstawiono na rys. 8 – dotyczyły one przede wszystkim kwasu palmitynowego C 16:0. Zawartość kwasów stearynowego C 18:0 i behenowego C 22:0 w całym cyklu ogrzewania, niez-

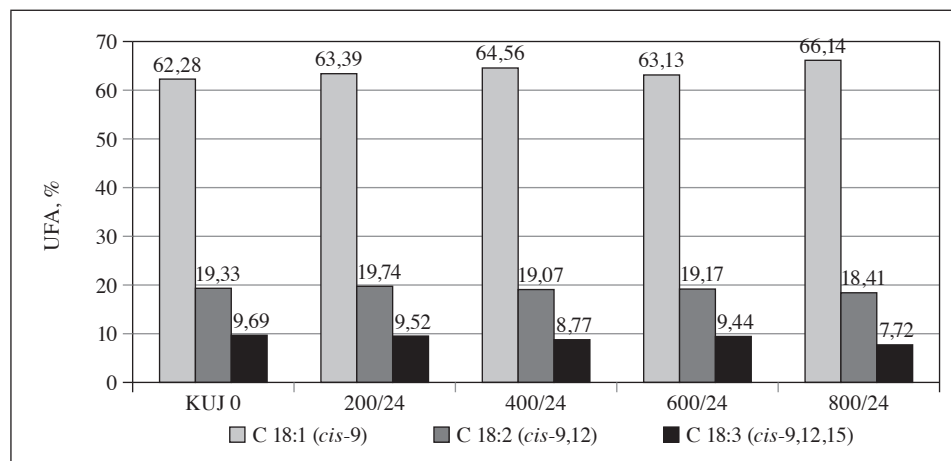
leżnie od mocy mikrofal, zmieniała się nieznacznie – o 0,1–0,2%. Zawartość kwasu palmitynowego zmniejszyła się o około 0,7–1,4% (m/m) po 24 minutach ogrzewania.

Zmiany zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, które zaszły pod wpływem ogrzewania mikrofalami o różnej mocy, przedstawiono na rys. 9.

Tabela 1. Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w oleju „Kujawski” nieogrzanym oraz ogrzanym przez 12 i 24 minuty mikrofalami o różnej mocy

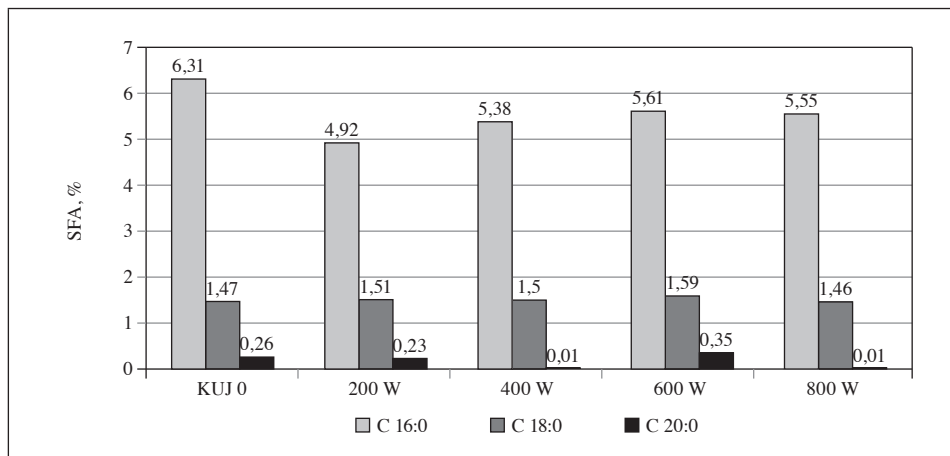
Kwasy tłuszczowe	KUJ 0	200/12	200/24	400/12	400/24	600/12	600/24	800/12	800/24
C 16:0	6,31	5,12	4,92	6,45	5,38	5,34	5,61	5,4	5,55
C 18:0	1,47	1,61	1,51	1,51	1,5	1,66	1,59	1,55	1,46
C 20:0	0,26	0,3	0,23	0,01	0,01	0,25	0,35	0,01	0,01
Σ SFA	8,04	7,03	6,66	7,97	6,89	7,25	7,55	6,96	7,02
C 16:1 (<i>cis</i> -9)	0,32	0,25	0,22	0,01	0,37	0,33	0,31	0,31	0,39
C 18:1 (<i>cis</i> -9)	62,28	62,8	63,39	62,93	64,56	62,86	63,13	64,64	66,14
Σ MUFA	62,6	63,05	63,61	62,94	64,93	63,19	63,44	64,95	66,53
C 18:2 (<i>cis</i> -9,12)	19,33	19,65	19,74	19,46	19,07	19,51	19,17	19	18,41
C 18:3 (<i>cis</i> -6,9,12)	0,34	0,42	0,47	ślady	0,34	0,4	0,4	0,37	0,32
C 18:3 (<i>cis</i> -9,12,15)	9,69	9,85	9,52	9,63	8,77	9,65	9,44	8,72	7,72
Σ PUFA	29,36	29,92	29,73	29,09	28,18	29,56	29,01	28,09	26,45
Σ UFA	91,96	92,97	93,34	92,03	93,11	92,75	92,45	93,04	92,98
Σ UFA/ Σ SFA	11,44	13,22	14,02	11,55	13,51	12,79	12,25	13,37	13,25
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Źródło: badania własne.



Rys. 8. Zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych w oleju nieogrzanym oraz ogrzanym przez 24 minuty ogrzewania mikrofalami o różnej mocy

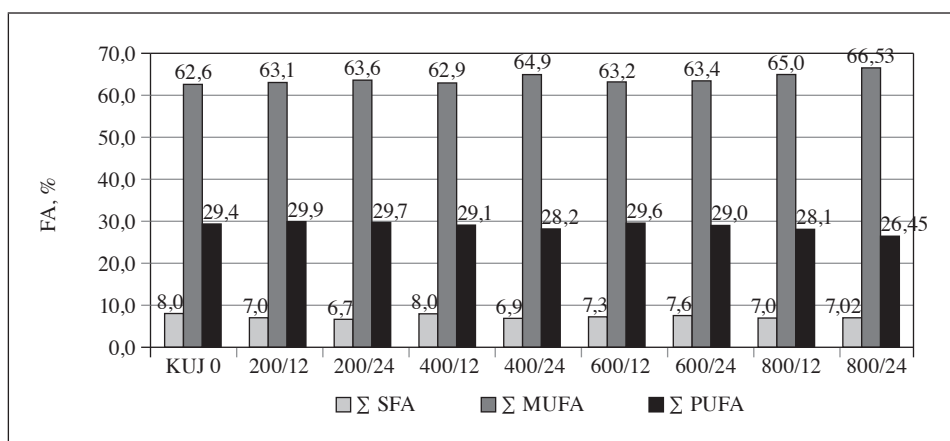
Źródło: badania własne.



Rys. 9. Zawartość kwasów tłuszczowych nienasyconych w oleju nieogrzewanym oraz ogrzewanym przez 24 minuty mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

We frakcji kwasów tłuszczowych nienasyconych stwierdzono wzrost zawartości kwasu oleinowego C 18:1. Największy wzrost – o 3,9% – zanotowano w oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 800 W. Zastosowanie niższej mocy mikrofal spowodowało wzrost zawartości tego kwasu o 0,85–2,3%. Zawartość kwasów linolowego C 18:2 i linolenowego C 18:3 zmieniła się nieznacznie po 12 i 24 minutach ogrzewania mikrofalami.

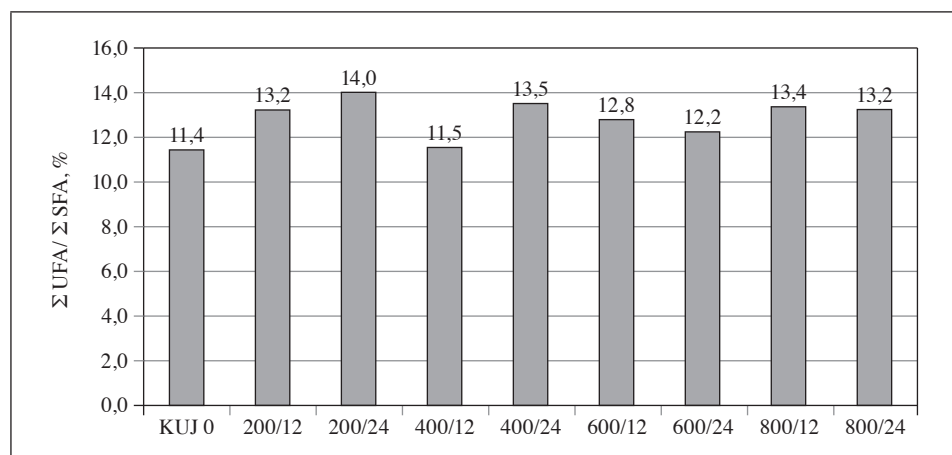


Rys. 10. Sumaryczna zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych SFA i nienasyconych MUFA oraz PUFA

Źródło: badania własne.

Na rys. 10 przedstawiono sumaryczną zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych w oleju nieogrzewanym oraz ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy. Zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych SFA zmniejszyła się o około 1–1,3%, natomiast zawartość kwasów tłuszczowych mononienasyconych MUFA wzrosła we wszystkich próbkach oleju. Największy przyrost zawartości tych kwasów, wynoszący prawie 4%, stwierdzono w oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 800 W. Zastosowanie niższej mocy mikrofal spowodowało mniejszy przyrost zawartości kwasów MUFA, mieszczący się w przedziale 0,8–2,3%.

Stwierdzono ponadto spadek o 3% zawartości kwasów tłuszczowych poliolenowych PUFA w oleju ogrzewanym mikrofalami o najwyższej mocy. W próbkach ogrzewanych mikrofalami o niższej mocy zawartość tych kwasów tłuszczowych w czasie ogrzewania utrzymywała się na zbliżonym poziomie.



Rys. 11. Zmiany stosunku kwasów tłuszczowych nienasyconych do nasyconych Σ UFA / Σ SFA pod wpływem ogrzewania oleju „Kujawski” mikrofalami o różnej mocy

Źródło: badania własne.

Na rys. 11 przedstawiono zmiany stosunku kwasów tłuszczowych nienasyconych do nasyconych Σ UFA / Σ SFA. Wartość tego stosunku w czasie ogrzewania wzrosła o około 0,8–2,6% w analizowanych próbkach oleju. Ogrzewanie oleju „Kujawski” mikrofalami o mocy 400 W spowodowało nieznaczny spadek stosunku Σ UFA / Σ SFA. Pod wpływem ogrzewania próbek oleju mikrofalami o mocy 200, 600 oraz 800 W stwierdzono natomiast wzrost analizowanego stosunku kwasów nienasyconych do nasyconych. Zaobserwowane zmiany mieszczą się w granicach błędów oznaczenia, dlatego nie można na tej podstawie określić zależności wartości tego stosunku od mocy mikrofal.

4. Wnioski

1. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 200–800 W zaobserwowano wzrost temperatury w zależności od zastosowanej mocy mikrofal. Temperatury wynosiły przykładowo 142–143°C przy mocy 200 W oraz 220–224°C przy mocy 800 W. Maksymalne temperatury zaobserwowano w czasie 21–30 minut ogrzewania.

2. W wyniku ogrzewania mikrofalowego próbek oleju stwierdzono zmiany następujących liczb charakterystycznych: anizydynowej, nadtlenkowej oraz kwasowej. Wartości liczby nadtlenkowej w efekcie ogrzewania mikrofalowego wzrastały w czasie. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 200 W zaobserwowano niewielkie zmiany tego parametru, mieszczące się w przedziale 0,42–10,1 mEq O₂/kg. W oleju ogrzewanym przy użyciu wyższej mocy mikrofal, a więc 400–800 W, zmiany tego parametru obrazują krzywe rosnące wklęsłe. Oznacza to, że szybkość wzrostu tego parametru od początku ogrzewania była znacznie wyższa niż przy mocy 200 W. Maksymalne wartości liczby nadtlenkowej w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 400–800 W wynosiły 6,1–8 mEq O₂/kg.

3. Wartości liczby anizydynowej oraz wskaźnika Totox wzrastały w czasie we wszystkich analizowanych próbkach oleju. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 400–800 W zmiany wartości liczby anizydynowej w czasie obrazują krzywe rosnące wypukłe. Im wyższa była moc mikrofal, tym wyższe wartości tego parametru obserwowano w próbkach. Najwyższą wartość – 143,8 – stwierdzono w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach. Charakter zmian wskaźnika Totox był analogiczny do zmian liczby anizydynowej we wszystkich badanych olejach. Najwyższą wartość – 155,4 mEq O₂/kg – stwierdzono w próbkach oleju ogrzewanego mikrofalami o mocy 800 W po 30 minutach.

4. W próbkach oleju „Kujawski” ogrzewanego mikrofalami o różnej mocy stwierdzono spadek wartości liczby jodowej o 18–24 g I₂/100 g. Wartości liczby kwasowej utrzymywały się na zbliżonym poziomie we wszystkich badanych próbkach oleju w całym cyklu ogrzewania.

5. Sumaryczna zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych SFA zmniejszyła się o około 1–1,3%. Zmiany te dotyczyły przede wszystkim kwasu palmitynowego C 16:0. Zawartość tego kwasu zmniejszyła się o około 0,7–1,4% (m/m) po 24 minutach ogrzewania.

6. Sumaryczna zawartość kwasów tłuszczowych mononienasyconych MUFA wzrosła we wszystkich próbkach olejów. Największy przyrost zawartości tych kwasów, wynoszący prawie 4%, stwierdzono w oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 800 W. Zastosowanie niższej mocy mikrofal spowodowało mniejszy przyrost zawartości kwasów MUFA, mieszczący się w przedziale 0,8–2,3%. We frakcji kwasów tłuszczowych nienasyconych stwierdzono wzrost zawartości kwasu oleinowego C 18:1.

7. Stwierdzono spadek o 3% zawartości kwasów tłuszczowych polienowych PUFA w oleju ogrzewanym mikrofalami o najwyższej mocy. W próbkach ogrzewanym mikrofalami o niższej mocy zawartość tych kwasów tłuszczowych w czasie ogrzewania utrzymywała się na zbliżonym poziomie.

Literatura

- Buczek B., Ostasz L. [2011], *Zmiany jakościowe i fizykochemiczne olejów roślinnych ogrzewanych mikrofalowo*, „Przemysł Chemiczny”, t. 90, nr 6.
- Cerretani L. i in. [2009], *Microwave Heating of Different Commercial Categories of Olive Oil. Part I: Effect on Chemical Oxidative Stability Indices and Phenolic Compounds*, „Food Chemistry”, vol. 115, nr 4.
- Gharachorloo M. i in. [2010], *The Effects of Microwave Frying on Physicochemical Properties of Frying and Sunflower Oils*, „Journal of the American Oil Chemists' Society”, vol. 87, nr 4.
- Lukešová D. i in. [2009], *Oxidation Changes of Vegetable Oils during Microwave Heating*, „Czech Journal of Food Sciences”, nr 27.
- Minkowski K. i in. [2010], *Charakterystyka składu chemicznego olejów roślinnych o wysokiej zawartości kwasów linolenowych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, nr 6 (73).
- 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).
- Ostasz L. [2007], *Changes in Physicochemical Parameters and Fatty Acid Composition of Vegetable Oils During Conventional and Microwave Heating*, „Polish Journal of Food and Nutrition Sciences”, vol. 57, nr 4.
- PN-93 A-86926:1996, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox*.
- PN-EN ISO 5508:1996, *Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych*.
- PN-EN ISO 6885:2008, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej*.
- PN-EN ISO 660:2010, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej*.
- PN-EN ISO 3960:2010, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nad-tlenkowej*.
- PN-ISO 3961:2011, *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby jodowej*.
- PN-EN ISO 12966-2:2011, *Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej*.

Analysis of Oxidative Changes and the Content of Fatty Acids in Kujawski Oil after Microwave Heating

The goal of this study was to analyse the qualitative changes occurring in oil during microwave heating. The subject of the study was Kujawski oil, manufactured by

ZT Kruszwica, and purchased retail. Oil samples were heated in an RM 800 microwave reactor. Microwaves at a power of 200, 400, 600 and 800 W were used. The heating duration for the oil samples ranged from 3 to 30 minutes.

As a result of heating, the oils were observed to increase in temperature depending on the microwave power. This resulted in oxidative changes in the oil samples, as evidenced by the increase in the values on the peroxide, anisidine and Totox index. The values for these parameters increased over time in all the analysed oil samples. In oils heated by a microwave power of 400–800W, changes in the anisidine value and Totox index over time are illustrated by increasing convex curves. The higher the power of the microwave, the higher the value of this parameter observed in the samples. The highest anisidine value, equal to 143.8, was found in oil samples heated by 800 W microwaves for 30 minutes. The highest Totox value – 155.4 mEq O₂/kg – occurred in oil samples heated by 800 W microwaves for 30 minutes.

Keywords: Kujawski oil, microwave heating, oxidative changes, the fatty acid composition.