

## TRANSIZOMERYZACJA PODCZAS RAFINACJI OLEJU SOJOWEGO

Małgorzata Kania, Piotr Żbikowski, Marek Gogolewski

**Streszczenie:** W czasie rafinacji olejów zachodzi izomeryzacja przestrzenna pod wpływem stosowanych warunków fizycznych. Izomery trans NNKT nie mają właściwości fizjologicznych, gdyż nie są metabolizowane do kwasów potrzebnych do funkcjonowania organizmu ludzkiego i są jedynie wykorzystywane jako materiał energetyczny. W pracy oznaczono skład kwasów tłuszczowych w olejach po takich jednostkowych procesach technologicznych, jak tłoczenie i ekstrakcja (olej surowy), odkwaszanie, bielienie i dezodoryzacja. W czasie procesów jednostkowych nie wystąpiły statystycznie istotne zmiany zawartości transizomerów kwasów tłuszczowych. Rafinowany olej sojowy zawierał niewielkie ilości izomerów transkwasów C18:2 i C18:3. W destylacie z odwaniania oleju występowały izomery transkwasów C16:1, C18:1, C18:2 i C18:3, a w wypadku kwasów C18:2 i C18:3 stwierdzono powstawanie izomerów położeniowych o podwójnych wiązaniach sprzężonych.

**Słowa kluczowe:** rafinacja oleju, izomeryzacja, transizomery, olej sojowy

### WSTĘP

Nasiona soi (*Glycine hispida*) są surowcem do produkcji kilkuset produktów żywnościowych i technicznych. Lipidy stanowią 16-20% suchej masy nasion. Najbardziej użyteczne z nich to acyloglicerole i fosfolipidy. Acyloglicerole, główny składnik oleju sojowego, zawierają w sumie kwasów tłuszczowych duże ilości kwasów niezbędnych C18:2 (48-58%) i C18:3 (4-10%) oraz również ważnego fizjologicznie kwasu C18:1 (19-30%) [Niewiadomski 1993]. Natywne kwasy nienasycone mają konfigurację geometryczną cis, która pod wpływem zabiegów fizykochemicznych, stosowanych podczas rafinacji, może zmieniać konfigurację geometryczną, przechodząc w izomery trans. Izomery trans NNKT nie mają właściwości fizjologicznych, gdyż nie są metabolizowane do kwasów [Lamer-Zarawska i in. 1995] potrzebnych do funkcjonowania organizmu ludzkiego i są jedynie wykorzystywane jako materiał energetyczny [Brisson 1982]. Tworzące się izomery trans, przez zaangażowanie części tokoferoli do wymiatania ich rodników, mogą powodować, że współczynnik Harrisa, który dla soi wynosi 0,68 [Gogolewski i in. 1996] nie będzie w pełni odpowiadał właściwemu fizjologicznie stosunkowi ekwiwalentu alfa-Tokoferolu do ilości NNKT (0,7). W związku z danymi literatu-

---

rowymi [Niewiadomski 1993, Zadernowski i in. 1995, Jerzewska i Ptasznik 1999], które donoszą o tworzeniu się w czasie rafinacji olejów izomerów trans kwasów tłuszczowych postanowiono stwierdzić, które jednostkowe operacje technologiczne powodują zmiany konfiguracji przestrzennej kwasów w oleju sojowym. Ponadto jakie tworzą się izomery trans, w jakich ilościach i w jakim stopniu mogą zmniejszyć wartość odżywcza oleju oraz ile ich oddestylowuje się w czasie jego odwaniania.

## MATERIAŁY

Olej sojowy pochodził z rafinerii Zakładów Tłuszczowych S.A. z 10 tygodni, od marca do czerwca 1998 r. Analizowano olej surowy, neutralny (po odkwaszeniu), bielony, rafinowany i destylat podezodoracyjny. Tygodniową próbę ogólną, w której oznaczano skład kwasów tłuszczowych stanowiły próbki jednostkowe z kolejnych dni tygodnia.

## METODY

### Przygotowanie próbki

Estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymywano wg normy BN-80/8050-05, poprzez alkaliczną hydrolizę. Do 4-5 kropli oleju dodawano 2 ml 0,5 n roztworu metanolowego KOH i ogrzewano próbę w temperaturze 75°C do uzyskania klarownego roztworu. Następnie estyfikowano je, dodając 1 ml metanolowego roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2:1 v:v) w temperaturze 75°C, aż do wydzielenia się warstwy estrów. Estry wysalano nasyconym roztworem NaCl. Po wyklarowaniu się pierścienia estrów pobierano 5 µl estrów i przenoszono je do ampułki zawierającej 1 ml izooktanu.

### Analiza chromatograficzna

Do rozdzielania używano roztworów estrów metylowych w ilości 0,7 µl. Chromatograf wyposażony był w kolumnę kapilarną BPX 70 (70% Cyanopropylopolysiloxane, 50 m dł. 0,22 mm/0,25 mm, SGE Melbourne, Australia) oraz detektor FID. Temperatura nastrzyku wynosiła 230°C, programowa temperatura kolumny – początkowa: 140°C i zmieniała się 2°C/min, końcowa: 190°C i utrzymywana była przez 13 min. Gazem nośnym był He (AGA gaz, czystość 99,99%) którego przepływ wynosił 1 ml/min. Każdą próbkę analizowano dwukrotnie, a wyniki były średnią arytmetyczną.

## WYNIKI I DISKUSJA

W czasie rafinacji oleju izomeryzacji przestrzennej ulegają przede wszystkim zawarte w nim kwasy wielonienasycone. Zazwyczaj dochodzi do izomeryzacji geometrycznej, a nie położeniowej z przemieszczaniem się wiązań podwójnych w łańcuchu węglowodorowym [Jakubowski i in. 1994, Ptasznik 1998, Duchateau i in. 1996]. Skład kwasów tłuszczowych oznaczono w olejach sojowych po jednostkowych procesach

technologicznych stosowanych w czasie rafinacji oraz w destylatach podezdoryzacyjnych. Zmiany udziału kwasów tłuszczowych w acyloglicerolach (w stosowanych warunkach technologicznych) uwiarygodniano przez statystyczną analizę istotności wyników, które otrzymano w ciągu 10 tygodni.

Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych C14:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0 wynosi około 15,8% i praktycznie nie zmienia się w czasie procesu rafinacji. Wśród jednonienasyconych kwasów tłuszczowych najwięcej jest kwasu oleinowego (C18:1), którego procentowa zawartość wynosiła około 23%. Dominującym kwasem w oleju był linolowy C18:2 cis, około 52%. Skład kwasów tłuszczowych i jego zmiany podano w tabelach 1-4.

Tabela 1. Olej surowy  
Table 1. Raw oil

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Średnia* Average*	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności, % Confidence coefficient, %	Przedział ufności Confidence interval P = 0,05	
C14:0	0,08	0,007	8,33	0,075	0,085
C16:0	10,616	0,258	2,4	10,432	10,800
C16:1	0,103	0,015	14,50	0,092	0,114
C17:0	0,105	0,020	19,17	0,091	0,119
C18:0	4,26	0,068	1,59	4,211	4,309
C18:1cis 9	22,201	0,516	2,32	21,832	22,570
C18:1cis 11	1,404	0,030	2,15	1,382	1,426
C18:2cis, cis	51,946	0,407	0,78	51,655	52,237
C18:3cis, cis, cis	8,127	0,260	3,19	7,941	8,313
C20:0	0,369	0,020	5,48	0,355	0,383
C20:1	0,222	0,018	7,88	0,209	0,235
C22:0	0,351	0,076	21,59	0,297	0,405

\*Średnią stanowi procent zawartości kwasów tłuszczowych w dziesięciu tygodniowych próbach oleju.

\*Mean is the percentage of fatty acids content in ten weekly oil samples.

Proces bielenia i odkwaszania oleju (tab. 2 i 3) nie powoduje istotnych statystycznie zmian składu kwasów tłuszczowych. Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych w oleju bielonym jest mniejsza o 0,96% niż zawartych w oleju surowym. W olejach surowych, neutralnych i bielonych, kwasy nasycone stanowiły odpowiednio: 15,9, 15,6, 15,5% (dominujący C16:0), mononienasycone: 23,6, 23,2, 23,4 (dominujący C18:1), polinienasycone: 60,5, 61,2, 61,1. Wszystkie kwasy nienasycone były izomerami cis.

Po odwonieniu, podczas którego temperatura destylacji wynosi ponad 200°C, w rafinowanych olejach pojawiły się izomery geometryczne. Procentowa zawartość kwasów nasyconych w acyloglicerolach rafinatu wynosiła 15,2%, mononienasyconych – 24,8%, czyli niewiele więcej niż po bieleniu. Wśród kwasów polinienasyconych najwięcej procentowo jest kwas linolowy C18:2, około (52%), i nie zmienia się to do momentu odwaniania. W czasie rafinacji olejów, w procesie odwaniania, następują niekorzystne zmiany w składzie kwasów tłuszczowych związane z powstawaniem izomerów trans kwasów polienowych. Izomeryzacji ulega głównie kwas linolenowy C18:3, zawartość izomerów wynosi 0,6%, a stopień izomeryzacji (SI) 7,12%. W oleju stwierdzono występowanie izomerów C18:3 – 9cis, 12cis, 15trans i C18:3 – 9trans, 12cis, 15cis, nie

stwierdzono izomerów C18:3 – 9cis, 12trans, 15trans i C18:3 9cis, 12trans, 15cis. Powstałe izomery trans, 0,26%, umniejszają ilość izomerów cis o 0,81% w stosunku do oleju surowego. Stosunek ilości powstałych izomerów trans kwasu linolowego do całkowitej ilości tego kwasu w oleju rafinowanym wynosi 0,51%. Izomeryzacja kwasu linolowego jest znacznie mniejsza niż linolenowego. W tabeli 5 podano skład kwasów tłuszczowych destylatu po odwanianiu oleju.

Tabela 2. Olej neutralny  
Table 2. Neutral oil

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Średnia* Average*	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności, % Confidence coefficient, %	Przedział ufności Confidence interval P = 0,05	
C14:0	0,08	0,007	8,33	0,075	0,085
C16:0	10,529	0,079	0,75	10,472	10,586
C16:1	0,093	0,012	12,47	0,085	0,101
C 17:0	0,105	0,012	11,22	0,097	0,113
C18:0	4,118	0,027	0,66	4,099	4,137
C18:1 cis 9	21,643	0,090	0,42	21,578	21,708
C18:1 cis 11	1,382	0,025	1,8	1,364	1,400
C18:2 cis, cis	51,92	0,422	0,81	51,618	52,222
C18:3 cis, cis, cis	8,167	0,014	0,17	8,157	8,177
C20:0	0,347	0,007	1,95	0,342	0,352
C20:1	0,19	0,018	9,28	0,177	0,203
C22:0	0,369	0,010	2,69	0,362	0,376

\*Średnią stanowi procent zawartości kwasów tłuszczowych w dziesięciu tygodniowych próbach oleju.

\* Mean is the percentage of fatty acids content in ten weekly oil samples.

Tabela 3. Olej bielony  
Table 3. Bleached oil

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Średnia* Average*	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności, % Confidence coefficient, %	Przedział ufności Confidence interval P = 0,05	
C14:0	0,089	0,012	13,45	0,080	0,098
C16:0	10,63	0,318	3,00	10,402	10,858
C16:1	0,096	0,011	11,22	0,088	0,104
C 17:0	0,082	0,032	38,48	0,059	0,105
C18:0	4,11	0,057	1,39	4,069	4,151
C18:1cis 9	22,109	0,693	3,13	21,614	22,604
C18:1cis 11	1,049	0,699	66,62	0,549	1,549
C18:2cis, cis	52,18	0,692	1,33	51,685	52,675
C18:3cis, cis, cis	8,337	0,106	1,92	8,222	8,452
C20:0	0,352	0,012	3,49	0,343	0,361
C20:1	0,217	0,028	12,86	0,197	0,237
C22:0	0,363	0,022	5,96	0,348	0,378

\*Średnią stanowi procent zawartości kwasów tłuszczowych w dziesięciu tygodniowych próbach oleju.

\* Mean is the percentage of fatty acids content in ten weekly oil samples.

Tabela 4. Olej odwaniany  
Table 4. Deodorized oil

Kwasy tłuszczowe Fatty acids	Średnia* Average*	Odchylenie standar
---------------------------------	----------------------	-----------------------

---

W destylatach podezdoryzacyjnych kwasy tłuszczowe występują w stanie wolnym oraz w acyloglicerolach neutralnych, których ilość zwykle wynosi 30% i nie koresponduje ze składem kwasów tłuszczowych występujących w olejach. Poziom kwasu oleinowego (C18:1) w ciekłym rafinacie wynosił 24,5%, a w destylacie podezdoryzacyjnym – 50%. Kwas linolowy (C18:2) w oleju rafinowanym utrzymuje się na poziomie 51,4% a w destylacie 23,2%, kwas linolenowy (C18:3) odpowiednio 8,2% i 8,7%. Współczynniki zmienności dla kwasów występujących w analizowanych próbach charakteryzują się dużą różnicą wartości, od 0,2% do 8,2%. Największą zmienność wykazały kwas stearynowy (C18:0) i laurowy (C12:0). W kondensatach, oprócz izomerów pozycyjnych kwasów tłuszczowych, znajdowały się trans izomery kwasu oleinowego (C18:1), linolowego (C18:2) i linolenowego (18:3). Ponadto stwierdzono obecność dimerów sprzężonych, które powstają w wyniku przemian kwasów polienowych pod wpływem temperatury, w której przeprowadzono destylację.

## WNIOSKI

1. W czasie rafinacji jedynie podczas odwaniania następowała izomeryzacja geometryczna kwasów.
2. Olej rafinowany zawierał niewielkie ilości trans izomerów kwasów C18:2 i C18:3.
3. Destylat z odwaniania oleju zawierał izomery trans kwasów C16:1, C18:1, C18:2 i C18:3 oraz w wypadku kwasów C18:2 i C18:3 izomery położeniowe o wiązaniach podwójnych sprzężonych.
4. Procentowy skład kwasów tłuszczowych destylatu po odwanianiu nie koresponduje ze stwierdzonym w olejach rafinowanych.
5. Stwierdzono dużą statystycznie zmienność w czasie procesu rafinacji kwasów tłuszczowych, które w oleju sojowym występują w małych ilościach.

## PIŚMIENICTWO

- Brisson G.J., 1982. Lipid in Human Nutrition. MTP Press Limited Lancaster, England.
- Duchateau G.S.M.J.E., von Oosten H.J., Vasconcellos M.A., 1996. Analysis of cis-and trans-Fatty Acid Isomers with Capillary GLC in Hydrogenated and Refined Vegetable Oils by Capillary Gas- Liquid Chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc., 73 (3), 275-282.
- Gogolewski M., Jasińska-Stepniak A., Szeliga M., Bartkowiak E., 1996. Wpływ promieniowania jonizującego na jakość wybranych olejów jadalnych. Bromat. Chem. Toksykol., 29 (1), 63-70.
- Jakubowski A., Piłat K., Grześkiewicz S., 1994. Zagrożenia wartości biologiczno-żywniowej tłuszczów przez procesy technologiczne ich wytwarzania. Tłuszcze Jadal., 24 (2), 10-22.
- Jerzewska M., Ptasznik S., 1999. Spektrum składu kwasów tłuszczowych rafinowanych olejów rzepakowych z krajowych zakładów przemysłu tłuszczowego. Rośl. Oleiste, 20 (2), 177-184.
- Niewiadomski H., 1993. Technologia tłuszczów jadalnych. PWN Warszawa.
- Nogala-Kałucka M., 1999. Studia nad składem niektórych komponentów kondensatów podezdoryzacyjnych z możliwością wykorzystania z nich tokoferoli. Roczn. AR Pozn. Rozpr. Nauk. 297.
- Ptasznik S., 1998. Zmiany struktury kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w procesie dezodoryzacji. Tłuszcze Jadal., 33 (1-2), 33-43.

- Zadernowski R., Markiewicz K., Sobieski G., 1995. Zmiany zawartości tokoferoli w procesie otrzymywania i rafinacji oleju rzepakowego. *Rośl. Oleiste*, 16 (2), 283-288.
- Lamer-Zarawska E., Cretti A., Niedworok J., Stołyhwo A., Celewicz Z., 1995. Olej wiesiołkowy w profilaktyce i terapii. *Zbiór Prac II Sympozjum*. Łódź, 6-7.10.

## **TRANSISOMERIZATION OF SOYA OIL DURING RAFINATION**

**Abstract:** The objective of the research was to find out what kind of transisomerization takes place during rafination of soya oil. Isomerization takes place during the production of oil. Transisomers are harmful for our health, so it is highly important to state their presence. In the research, the composition of fatty acids was characterized with the oil being raw, neutral, bleached and deodorized, as well as the composition of fatty acids of the deodorization of oil distillates.

**Key words:** physical-chemical changes, soya seed oil, transisomerization, fatty acids transisomers

*M. Gogolewski, M. Kania, Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Mazowiecka 48, 60-623 Poznań*