

Uniwersytet
Ekonomiczny
w Krakowie

Zeszyty Naukowe

Cracow Review
of Economics
and Management

912

Towaroznawstwo

Kraków 2013

Rada Naukowa

Andrzej Antoszewski (Polska), *Slavko Arsovski* (Serbia), *Josef Arlt* (Czechy),
Daniel Baier (Niemcy), *Hans-Hermann Bock* (Niemcy), *Ryszard Borowiecki* (Polska),
Giovanni Lagioia (Włochy), *Tadeusz Markowski* (Polska), *Martin Mizla* (Słowacja),
David Ost (USA), *Józef Pocięcha* (Polska)

Komitet Redakcyjny

Zofia Cichoń (redaktor naczelna), *Tadeusz Fijał*, *Stanisław Pfeifer* (sekretarz),
Tadeusz Sikora

Redaktor statystyczny

Michał Major

Redaktorzy Wydawnictwa

Hanna Wojciechowska, *Seth Stevens* (streszczenia w j. angielskim)

Projekt okładki i układ graficzny tekstu

Marcin Sokołowski

Streszczenia artykułów są dostępne w międzynarodowej bazie danych
The Central European Journal of Social Sciences and Humanities
<http://cejsh.icm.edu.pl> oraz w Central and Eastern European Online Library
www.ceeol.com, a także w adnotowanej bibliografii zagadnień ekonomicznych
i pokrewnych BazEkon http://kangur.uek.krakow.pl/bazy_ae/bazekon/nowy/index.php

© Copyright by Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Kraków 2013

ISSN 1898-6447

Wersja pierwotna: publikacja drukowana
Publikacja jest dostępna w bazie CEEOL (www.ceeol.com)
oraz w czytelni on-line ibuk.pl (www.ibuk.pl)

Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie
31-510 Kraków, ul. Rakowicka 27, tel. 12 293 57 42, e-mail: wydaw@uek.krakow.pl
www.zeszyty-naukowe.uek.krakow.pl

Zakład Poligraficzny Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie
31-510 Kraków, ul. Rakowicka 27

Objętość 5,0 ark. wyd.
Zam. 41/2014

Spis treści

Bronisław Buczek, Piotr Kozera	
Gliceryna – produkt uboczny procesu wytwarzania biodiesla	5
Anna Gacek, Przemysław Szopa, Jacek Czerniak	
Zanieczyszczenia zbiorników wodnych bakterią <i>Pseudomonas aeruginosa</i> na obszarze Krakowa	17
Agnieszka Kawecka	
Ocena ważności zagrożeń i działań w zakresie bezpieczeństwa stosowania opakowań do żywności w opinii przedstawicieli organów nadzoru sanitarnego w Polsce	29
Elżbieta Kondratowicz-Pietruszka	
Zmiany jakościowe wybranych olejów roślinnych przechowywanych w warunkach chłodniczych	49
Lidia Ostasz	
Analiza zmian oksydacyjnych i zawartości kwasów tłuszczowych w oleju „Kujawski” pod wpływem ogrzewania mikrofalowego	73

Bronisław Buczek

Piotr Kozera

Katedra Chemii Ogólnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Gliceryna – produkt uboczny procesu wytwarzania biodiesla

Streszczenie

W opracowaniu omówiono właściwości fizykochemiczne i sposoby zagospodarowania gliceryny. Przedstawiono ponadto metody przemysłowego przetwórstwa frakcji glicerynowej – pozyskanie, oczyszczanie oraz zateżanie – a także sposób wytwarzania biodiesla, którego produktem ubocznym jest gliceryna.

Istotą badań zaprezentowanych w niniejszej pracy była ocena możliwości zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków z gliceryny technicznej na adsorbencie węglowym (ARP2) wzbogaconym o tlenowe centra aktywne. Najważniejszą cechą tego podejścia było pominięcie energochłonnego procesu rektyfikacji. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na słuszność koncepcji zateżania glicerolu za pomocą specjalnie dobranych adsorbentów węglowych.

Słowa kluczowe: gliceryna, biodiesel, węgiel aktywny, adsorpcja, oczyszczanie.

1. Wprowadzenie

Estry oleju rzepakowego powstają w wyniku reakcji chemicznej zachodzącej między surowym olejem rzepakowym a alkoholem metylowym lub etylowym w obecności katalizatora. Ze względów ekonomicznych i technicznych powszechnie produkowane są estry metylowe oleju rzepakowego (RME, FAME). Skrót RME oznacza *Rapsolmethylester* (nazewnictwo niemieckie) lub *rapeseed methyl ester* (nazewnictwo angielskie).

Zgodnie z definicją FAME (*fatty acid methyl ester*) oznacza ester metylowy wyższych kwasów tłuszczowych występujących w oleju rzepakowym lub innych tłuszczach, np. zwierzęcych, otrzymanych w procesie ich przetwarzania. Definicja FAME nie dopuszcza bowiem estrów etylowych. Na świecie stosowane są różne nazwy zwyczajowe:

- Austria, Niemcy – FAME, RME,
- Czechy – RME,
- Francja, Włochy, Szwecja – VOME,
- USA – biodiesel, biodiesel fuel.

Właściwości estrów oleju rzepakowego zależą zarówno od właściwości surowego oleju rzepakowego, jak i od technologii jego przetwarzania. Powstałe w wyniku przetwarzania surowego oleju estry metylowe oleju rzepakowego mają znacznie lepsze właściwości w porównaniu z olejem surowym.

Na koszty wytwarzania i jakość paliwa z oleju rzepakowego mają zatem wpływ nie tylko właściwości nasion rzepaku, ale również technologia przetwarzania. Jakość nasion zależy przy tym od stopnia ich dojrzałości, ilości nasion uszkodzonych, zanieczyszczenia, wilgotności, warunków przechowywania oraz innych czynników.

Jakość oleju rzepakowego oraz stopień jego oczyszczenia wpływają na jakość estrów oleju. Olej o niskiej jakości może mieć więcej zanieczyszczeń, takich jak fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe (WKT) czy barwniki [Juliszewski i Zając 2007]. Olej rzepakowy powinien być pozbawiony wilgoci, ponieważ powoduje ona hydrolizę triacylogliceroli i powstanie wolnych kwasów tłuszczowych, co sprzyja tworzeniu się mydeł. Obecność wolnych kwasów tłuszczowych skutkuje wzrostem zapotrzebowania na katalizator (KOH) i powstawaniem jeszcze większej ilości mydeł. W procesie tworzenia się mydeł z WKT wydziela się woda sprzyjająca hydrolizie oleju i z wytworzonych WKT tworzą się dodatkowe ilości mydeł.

Do produkcji RME powinno się wykorzystywać olej rzepakowy tłoczony w specjalnych warunkach lub wstępnie rafinowany, co powoduje usunięcie fosfolipidów i soli niektórych metali (żelaza i miedzi). Zawartość żelaza nie jest ujęta w normach dotyczących estrów metylowych, jednak jony tego pierwiastka są katalizatorami reakcji utlenienia i wpływają na stabilność oksydacyjną estrów.

Olej rzepakowy przeznaczony do transestryfikacji powinien cechować się następującymi właściwościami:

- gęstość: 0,909–0,920 g/cm³ (15°C),
- zawartość fosforu: maksymalnie 50 ppm,
- liczba kwasowa: 0,5–1,0,
- zawartość WKT: 0,2–0,5%,
- zawartość wody: nie więcej niż 0,5%,

- zawartość triacylogliceroli: 96–98%,
- zawartość kwasu linolenowego: nie więcej niż 12%.

Przetwarzając na estry metylowe olej rzepakowy nieodpowiedniej jakości, można uzyskać RME o właściwościach niezgodnych z wymaganiami [Brzóska 2007].

W trakcie produkcji biopaliwa powstają produkty uboczne. W reakcji transestryfikacji produktem ubocznym jest faza glicerynowa. Jej jakość zależy zarówno od jakości oleju rzepakowego, jak i od sposobu prowadzenia metanolizy. W jej skład wchodzi głównie gliceryna (glicerol) o wzorze sumarycznym $C_3H_8O_3$ i masie cząsteczkowej 92,1 u. Faza glicerynowa jest cieczą bezwoną, o słodkawym smaku, nietoksyczną, niedrażniącą, bezpieczną podczas przechowywania, niestwarzającą zagrożenia dla środowiska. Jej gęstość wynosi 1,05–1,06 kg/dm³. Wartość opałowa fazy glicerynowej wytworzonej w technologii nieprzemysłowej wynosi poniżej 30 MJ/kg, zaś 14 MJ/kg w przypadku fazy glicerynowej wytworzonej w technologii przemysłowej. Faza glicerynowa zawiera również fosfolipidy, mono- i diglicerydy, mydła, metanol, katalizator i inne składniki [Lotko i Longwic 1999].

Odzyskanie glicerolu jest procesem trudnym, wymagającym kosztownej aparatury i energochłonnym. Istnieje wiele metod chemicznego i fizykochemicznego oczyszczania i zateżnienia gliceryny, m.in.:

1) metoda ekskluzji jonów, która polega na niejonowymiennej technice jonitowej i jest stosowana do silnie zasolonych faz glicerynowych. W metodzie tej gliceryna jest zatrzymywana na złożu, a następnie z niego wypłukiwana. Złożami są odpowiednie kationity, na powierzchni których proces sorpcji cząsteczek gliceryny przebiega dwuetapowo:

a) dyfuzja ze strumienia przenikającego do miejsc aktywnych na powierzchni złoża,

b) związanie cząsteczki na powierzchni złoża chemicznie bądź fizycznie;

2) metody membranowe, które obejmują procesy zachodzące na różnego rodzaju membranach, przebiegające przykładowo na drodze nanofiltracji. Do metod membranowych należy metoda elektrodializy, która polega na przenoszeniu jonów w polu elektrycznym przez przegrodę rozdzielającą dwa roztwory elektrolitu. W tym procesie używa się tzw. przegród jonowymiennych, przyspieszających wyłącznie jony określonego znaku. Różnice w sposobie usuwania zanieczyszczeń pomiędzy elektrodializą a wymianą jonową (przepuszczenie przez membranę, a nie przyłączenie jonu do grupy aktywnej) powodują, że elektrodializa wymaga rzadszej regeneracji układu niż metoda jonitowa.

Końcowy etap oczyszczania gliceryny przeprowadza się na skalę przemysłową w adsorberach wypełnionych odpowiednim węglem aktywnym.

2. Sposoby zagospodarowania frakcji glicerynowej

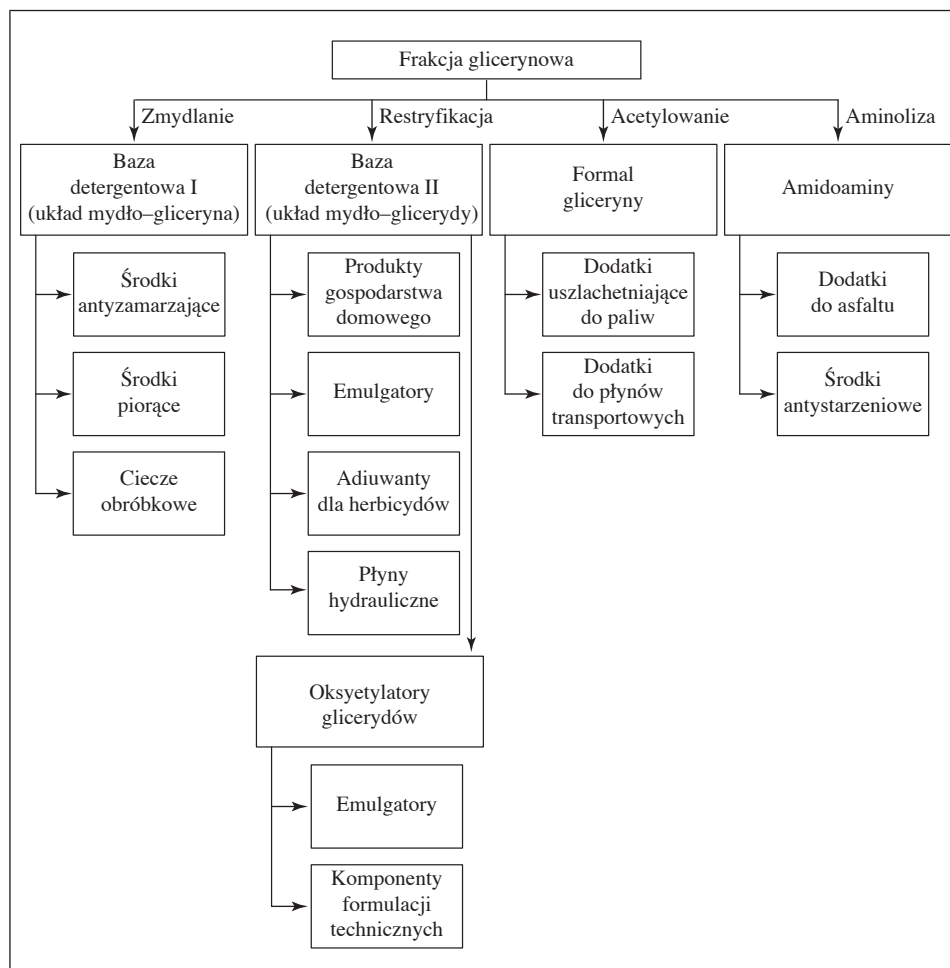
W Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu przeprowadzono analizę możliwości utylizacji frakcji glicerynowej z instalacji biodiesla. Ogólną koncepcję przerobu chemicznego frakcji glicerynowej przedstawiono na rys. 1. Koncepcja ta przewiduje: eliminację produktów tłuszczowych we frakcji glicerynowej przez zmydlanie i uzyskanie układu mydło–gliceryna, zminimalizowanie stężenia gliceryny poprzez jej reestryfikację za pomocą oleju rzepakowego lub kwasu tłuszczowego i zmianę HLB poprzez oksiranowanie, otrzymanie amidoamin poprzez aminolizę frakcji glicerynowej oraz transacetalizację metylenu gliceryną do formalu gliceryny [Kupczyk, Drożdż i Ruciński 2008].

Proces zmydlania frakcji glicerynowej poprzedzało destylacyjne wydzielanie metanolu przeprowadzone metodą rzutową w temperaturze poniżej 95°C. Jako reagenty zastosowano NaOH lub KOH w postaci 30–40-procentowych roztworów wodnych. Temperatura zmydlania wynosiła 65–80°C, a jej czas – 5–7 godzin. W wyniku zmydlania zawartość mydła wzrastała średnio 1–2-krotnie, osiągając stężenie maksymalne 45%.

Transestryfikację/reestryfikację frakcji glicerynowej przeprowadzono w celu podwyższenia zawartości glicerydów i ich pochodnych etoksyłowanych jako bazy emulgatorowej układów olej w wodzie. W procesie transestryfikacji czynnikiem estryfikującym frakcję glicerynową był olej rzepakowy. Proces ten przebiegał w następujących warunkach: temperatura: 170–190°C, czas reakcji: 3–8 godzin, katalizator alkaliczny. W procesie reestryfikacji czynnikiem estryfikującym był kwas oleinowy. Zastosowano katalizatory kwaśne w temperaturze 100–160°C, a czas reakcji wynosił 2–6 godzin. W obu procesach odnotowano podobny wzrost podziału glicerydów.

Proces oksiranowania frakcji glicerynowej prowadzono w 2-litrowym reaktorze periodycznym, sterowanym mikroprocesorem wyposażonym w dozownik tlenu etylenu, mieszadło mechaniczne, manometr i płaszcz grzejny. Po usunięciu śladowych ilości wody dozowano tlenek etylenu, otrzymując zadane parametry procesu: temperatura: 60–160°C, ciśnienie: 0,25–0,35 MPa, czas reakcji: 12–490 minut. Stopień przereagowania oznaczano metodą chromatografii gazowej.

Aminoliza prowadzona była z udziałem kwaśnej frakcji glicerynowej lub po jej zakwaszeniu i wprowadzeniu dimetylopropylenodiaminy, etylenodiaminy lub dietylenotetraaminy jako czynników aminolizujących. Proces prowadzono w temperaturze poniżej 150°C przy odbiorze destylatu poreakcyjnego. Produkt końcowy stanowiła amidoamina, w której oznaczano zasadowość i zawartość substancji kationowo czynnej.

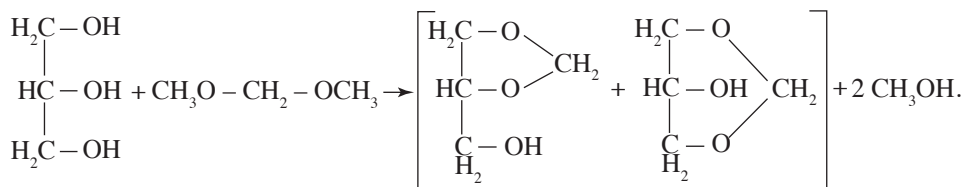


Rys. 1. Schemat ogólnej koncepcji przerobu chemicznego frakcji glicerynowej

Źródło: [Jerzykiewicz i in. 2007].

Formal gliceryny należy do tej grupy pochodnych glicerynowych, które są mieszalne z biopaliwem oraz poprawiają jego właściwości użytkowe, takie jak punkt krzepnięcia, temperatura blokowania zimnego filtra i lepkość. Powszechnie stosowana dotychczas metoda wytwarzania formalu gliceryny opiera się na jego syntezie z gliceryny i formaldehydu, prowadzonej w obecności katalizatora kwasowego – korzystnie silnie kwaśnego kationitu. Problemem w tej metodzie jest jednak oczyszczanie produktu z nieprzereagowanego formaldehydu, bardzo trudno usuwalnego metodami destylacyjnymi, szczególnie w obecności wody. Nowa, opracowana w ICSO metoda otrzymywania formalu gliceryny opiera się na

transacetalizacji metylalu gliceryną. Reakcja ta, katalizowana kwasami, a najkorzystniej silnie kwaśnymi kationami, przebiega zgodnie z równaniem [Jerzykiewicz i in. 2007]:



Atrakcyjność tej metody polega na tym, że przebiega ona bez formaldehydu, a oczyszczanie polega tylko na pojedynczej rektyfikacji roztworu posyntezyowego. Końcowy produkt, formal gliceryny, charakteryzuje się wysoką jakością [Ziółkowska 2008].

3. Wykorzystanie gliceryny w różnych dziedzinach przemysłu

Udział gliceryny pochodzenia naturalnego (z przerobu olejów i tłuszczów na oleochemikalia) w jej podaży stanowi około 90%. Gliceryna jest szeroko stosowana w przemyśle spożywczym, m.in. jako środek nawilżający w wyrobach piekarniczych, rozpuszczalnik barwników oraz środków smakowych i zapachowych przeznaczonych do żywności. Właściwości nawilżające gliceryny są wykorzystywane również w przemyśle tytoniowym, gdzie gliceryna jest używana do spryskiwania liści tytoniu w celu zapobiegania ich kruszeniu. W przemyśle kosmetycznym stosuje się ją jako środek zmiękczący, łagodzący i przeciwzapalny. Odgrywa ona ważną rolę w zapobieganiu wysuszeniu, stąd jest używana zwłaszcza w preparatach kosmetycznych. Stanowi również składnik past do zębów. Gliceryna w przemyśle farmaceutycznym jest składnikiem eliksirów, wyciągów alkoholowych, syropów przeciwkaszlowych oraz maści. Pochodna kwasu azotowego o nazwie nitrogliceryna jest stosowana jako lek nasercowy. Nitrogliceryna pełni również bardzo ważną funkcję w sektorze wojskowym jako materiał wybuchowy.

Gliceryna może być przechowywana w temperaturze powyżej 100°C ze względu na wysoki punkt zapłonu. Należy pamiętać, że faza glicerynowa po spuszczeniu z reaktora ulega chemiczno-fizycznym przemianom – od postaci płynnej, przypominającej gęsty olej mineralny, do – po kilku tygodniach przechowywania w chłodnych pomieszczeniach – postaci półstałej, przypominającej nieco smar stały.

4. Badania wstępne nad oczyszczaniem gliceryny technicznej

Przedmiotem przeprowadzonego doświadczenia była gliceryna techniczna wytworzona w Rafinerii Trzebinia S.A. jako produkt uboczny produkcji biodiesla z oleju rzepakowego. W tabelach 1 i 2 zamieszczono informacje na temat właściwości fizykochemicznych gliceryny technicznej, pochodzące odpowiednio ze świadectwa jakości oraz karty bezpieczeństwa produktu wystawionych przez producenta.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne gliceryny technicznej na podstawie świadectwa jakości produktu

Wielkość	Wartość, % (m/m)	Wymagane, %	Metoda badania
Zawartość glicerolu	93,03	min. 80	Eur. Ph. 2005:496
Zawartość wody	1,66	maks. 10	Eur. Ph. 2005:496, pkt 2.5.12
Zawartość popiołu siarczanowego	1,94	maks. 5	Eur. Ph. 2005:496, pkt 2.4.14
Zawartość metanolu	0,05	maks. 0,2	PN-EN 14110:2004
Zawartość MONG ^a	3,37	maks. 6	WT 86/2004, pkt 3.2
Zawartość składników niebezpiecznych	–	–	.

^a MONG – *matter organic non-glycerol* – związki organiczne poza glicerolem.

Źródło: Świadectwo jakości gliceryny technicznej Rafineria Trzebinia S.A.: 8101592.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne gliceryny technicznej na podstawie karty bezpieczeństwa produktu

Właściwość	Opis
Barwa	jasnobrązowa do brązowej
Zapach	charakterystyczny
Odczyn pH	około 5 (100 g/l H ₂ O, 20°C)
Temperatura wrzenia	290°C, rozkład > 290°C
Temperatura topnienia	18°C
Temperatura zapłonu	177°C
Temperatura samozapłonu	około 429°C
Prężność par	0,01 mbar (20°C)
Gęstość	1,26 g/cm ³ (20°C)
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w wodzie
Ciepło spalania	około 17062 kJ/kg

Źródło: Karta bezpieczeństwa – gliceryna techniczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

Dla porównania w tabelach 3 i 4 zaprezentowano właściwości fizykochemiczne gliceryny farmaceutycznej. Zestawiając ze sobą przytoczone dane, można zauważyć bardzo duże podobieństwa właściwości fizycznych gliceryny technicznej oraz farmaceutycznej. Rozbieżność obserwuje się jedynie w większej kaloryczności gliceryny farmaceutycznej, spowodowanej zmianami składu chemicznego tej frakcji. Największe różnice można zaobserwować w tabelach 1 i 3, gdzie zostały zamieszczone takie parametry, jak procentowe zawartości glicerolu (różnica 6,67%), popiołu siarczanowego (różnica 1,93% – prawie całkowita redukcja) oraz wody (różnica 1,36% – prawie całkowita redukcja).

Tabela 3. Właściwości zgodne z wymaganiami European Pharmacopoeia 5.0 dla gliceryny farmaceutycznej

Właściwość	Gliceryna farmaceutyczna	Metoda badania
Gęstość w temperaturze 20°C, n.n.	1,260 g/cm ³	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.5
Zawartość glicerolu, min.	99,7%	Eur.Ph. 2005-496
Barwa	10	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość popiołu siarczanowego, n.w.	0,0 %	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.14
Zawartość wody, n.w.	0,3%	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.12
Współczynnik załamania światła	1,470–1,475	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.6
Chlorki, max.	10 ppm	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.4
Kwasowość (ilość zużytego NaOH w ml), max.	0,2	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość chlorowcopochodnych, n.w.	35 ppm	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość estrów (ilość zużytego HCl w ml), max.	8–10	Eur.Ph. 2005-496
Cukier	wytrzymuje	Eur.Ph. 2005-496
Zawartość metali ciężkich, n.w.	5 ppm	Eur.Ph. 2005-496, pkt 2.2.8
Zapach	brak	badanie organoleptyczne

Źródło: Karta charakterystyki gliceryny farmaceutycznej, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

W zakładach w Trzebini produkuje się również glicerynę farmaceutyczną o zawartości glicerolu przekraczającej 99,7%, którą wykorzystuje się w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle kosmetycznym (jako środek nawilżający do mydeł, szamponów oraz past do zębów), włókienniczym, skórzanym, tytoniowym czy spożywczym (m.in. do słodzenia likierów). Produkcja gliceryny farmaceutycznej odbywa się na bazie gliceryny technicznej powstałej w procesie produkcji biodiesla. Surową alkaliczną glicerynę poddaje się procesowi neutralizacji kwasem siarkowym, a następnie oddzielania wolnych kwasów tłuszczowych, siarczanu potasu, nieprzereagowanego metanolu oraz wody. W kolejnym etapie

wstępnie zateżoną glicerynę poddaje się rektyfikacji pod obniżonym ciśnieniem, a następnie adsorpcji na węglu aktywnym w celu oczyszczenia i otrzymania gliceryny o jakości farmaceutycznej.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne gliceryny farmaceutycznej

Właściwość	Opis
Wygląd	bezbarna ciecz
Zapach	charakterystyczny
Odczyn pH	około 5 (100g/l H ₂ O, 20°C)
Temperatura wrzenia	290°C, rozkład > 290°C
Temperatura topnienia	18°C
Temperatura zapłonu	177°C
Temperatura samozapłonu	około 429°C
Prężność par	0,01 mbar (20°C)
Rozpuszczalność	rozpuszczalna w wodzie
Ciepło spalania	około 18420 kJ/kg

Źródło: Karta bezpieczeństwa – gliceryna farmaceutyczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).

Celem podjętych badań była ocena możliwości zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków z gliceryny technicznej na specjalnie przygotowanym adsorbencie węglowym (ARP2) wzbogaconym o tlenowe centra aktywne, z pominięciem procesu rektyfikacji.

Przygotowanie materiału sorpcyjnego odbywało się na drodze utlenienia węgla aktywnego AR (otrzymanego z węgla drzewnego przez aktywację parą wodną w zakładach Carbon Racibórz Sp. z o.o.) za pomocą perhydrolu w fazie ciekłej w temperaturze $90 \pm 2^\circ\text{C}$ w czasie 2 godzin. Dla tak otrzymanego węgla aktywnego o symbolu ARP2 wyznaczono izotermę niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą objętościową w temperaturze 77,5 K w zakresie ciśnień względnych $p/p_0 = 0,00001 - 0,999$.

Wyznaczona izoterma adsorpcji N₂ posłużyła do określenia parametrów struktury porowej węgla ARP2. Objętość mikroporów W_0 i charakterystyczną energię adsorpcji E_0 obliczono zgodnie z równaniem Dubinina-Raduszkiwicz [Dubinin 1987]. Za pomocą metody Dollimorea-Heala [Dollimore i Heal 1964] wyznaczono powierzchnię mezoporów S_{mez} , natomiast powierzchnię właściwą S_{BET} określono za pomocą równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [Lowell i Shields 1991]. Wyznaczone parametry struktury mikro- i mezoporowej zestawiono w tabeli 5.

W celu zateżenia glicerolu poprzez usunięcie pozostałych związków glicerynę techniczną poddano obróbce adsorpcyjnej na węglu ARP2. Proces oczyszczania prowadzono w temperaturze 50°C przez 30 minut przy 5-procentowym udziale

wagowym sorbentu. W celu oddzielenia węgla aktywnego z fazy glicerynowej została przeprowadzona filtracja na gorąco, pod podwyższonym ciśnieniem, na specjalnej bibule przystosowanej do separacji fazy stałej z substancji oleistych. Ze względu na pylisty charakter sorbentu zastosowano dodatkową filtrację przesączu na lejku Büchnera ze spiekami o wysokiej porowatości.

Tabela 5. Właściwości struktury mikro- i mezoporowatej utlenionego węgla aktywnego ARP2

Właściwość	Symbol	Jednostka	ARP2
Objętość mikroporów	W_0	cm ³ /g	0,372
Charakterystyczna energia adsorpcji	E_0	kJ/mol	21,1
Powierzchnia mezoporów	S_{mez}	m ² /g	180
Powierzchnia właściwa BET	S_{BET}	m ² /g	915

Źródło: [Buczek i Chwiałkowski 2006].

Dla oceny zmian właściwości fizykochemicznych wyznaczono współczynnik załamania światła, gęstość piknometryczną oraz zawartość chloru i żelaza w glicerynie technicznej, glicerynie po oczyszczeniu oraz – jako wzorzec – w glicerynie cz.d.a. Wyniki zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne badanych próbek

Właściwość	Jednostka	Gliceryna cz.d.a.	Gliceryna techniczna	Gliceryna oczyszczona
Zawartość Cl w glicerynie	mg/dm ³	0,00	0,00	0,00
Zawartość Fe w glicerynie	mg/dm ³	0,53	37,47	21,42
Gęstość gliceryny w 26°C	g/cm ³	1,2575	1,2654	1,2609
Współczynnik załamania światła	–	1,47007	1,46957	1,46663

Źródło: badania własne.

Analiza zawartości związków żelaza w glicerynie technicznej i po oczyszczeniu wskazuje na ich redukcję o prawie połowę, podczas gdy zawartości związków chloru nie wykryto w żadnej z badanych próbek.

Na podstawie właściwości fizycznych, takich jak gęstość oraz współczynnik załamania światła, często wykorzystywanych do identyfikacji, określania czystości i pomiaru stężenia badanej substancji, nie zaobserwowano znaczących różnic między badanymi próbkami. Wskazuje to na konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań w celu określenia załadowania glicerolu po procesie adsorpcji.

5. Wnioski

W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia związane z wytwarzaniem biodiesla oraz koncepcje przetwórstwa frakcji glicerynowej na drodze zmydlania, restryfikacji, acetylowania oraz aminolizy.

Zwiększony popyt na biokomponenty paliwa do silników wysokoprężnych powoduje wzrost produkcji gliceryny technicznej jako produktu ubocznego reakcji transestryfikacji tłuszczów i olejów roślinnych. W tej sytuacji właściwe wydaje się poszukiwanie nowych, efektywniejszych metod zateżnienia glicerolu do poziomu jakości określonej przez European Pharmacopoeia dla gliceryny farmaceutycznej.

Zastosowane metody oceny procesu oczyszczania gliceryny technicznej wskazują na słuszność koncepcji zateżnienia glicerolu za pomocą specjalnie przygotowanego adsorbentu węglowego, z pominięciem procesu rektyfikacji. Wykazano bowiem niemalże dwukrotne obniżenie zawartości związków żelazowych w glicerynie po obróbce adsorpcyjnej.

Literatura

- Brzóska F. [2007], *Energie odnawialne pochodzenia rolniczego* [w:] *Konferencja Naukowo-Techniczna: Biopaliwa dźwignią postępu w rolnictwie*, Instytut Zootechniki, Państwowy Instytut Badawczy, Grodziec Śląski.
- Buczek B., Chwiałkowski W. [2006], *Zastosowanie węgla aktywnego utlenionego nadlenkiem wodoru do oczyszczania zużytego oleju smażalniczego* [w:] *V Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Białowieża.
- Dollimore D., Heal G.R. [1964], *An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data*, „Journal of Applied Chemistry”, vol. 14, nr 3.
- Dubin M.M. [1987], *Adsorption Properties and Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbent*, „Carbon”, vol. 25, nr 5.
- Jerzykiewicz W. i in. [2007], *Zagospodarowanie frakcji glicerynowych instalacji biodiesla*, „Przemysł Chemiczny”, t. 86, nr 5.
- Juliszewski T., Zając T. [2007], *Biopaliwo rzepakowe*, PWRiL, Poznań.
- Karta bezpieczeństwa – gliceryna farmaceutyczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Karta bezpieczeństwa – gliceryna techniczna, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Karta charakterystyki gliceryny farmaceutycznej, <http://www.rafineria-trzebinia.pl/> (dostęp: 1.06.2012).
- Kupczyk A., Drożdż B., Ruciński D. [2008], *Kształtowanie uwarunkowań fiskalnych i prawnych w zakresie produkcji biopaliw w Polsce*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, nr 8.

- Lotko W., Longwic R. [1999], *Nieustalone stany pracy silnika zasilanego paliwem rze-pakowym*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom.
- Lowell S., Shields J.E. [1991], *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London.
- Świadectwo jakości gliceryny technicznej Rafineria Trzebinia S.A.: 8101592.
- Ziółkowska M. [2008], *Opracowanie wymagań technicznych oraz przeprowadzenie badań eksploatacyjnych dla oceny przydatności stosowania paliwa silnikowego zawierającego 100% FAME*, Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa.

Glycerol as a By-product of Biodiesel Production

The paper presents the physical and chemical properties of glycerol and how it is used. It also shows methods of the industrial processing of glycerine fraction – in terms of obtaining and concentrating it – and methods of biodiesel production, of which glycerine is a by-product.

The paper evaluates the possibility of concentrating glycerol by removing other compounds of technical glycerine using carbon adsorbents (ARP2) prepared with oxygen active centers. The most important aspect of this approach is to eliminate the energy consuming rectification process. Results of this study show that concentrating glycerol using specially selected carbon sorbents is a valid process.

Keywords: glycerol, biodiesel, activated carbon, adsorption, purification.

Anna Gacek
Przemysław Szopa

Jacek Czerniak

Katedra Metrologii i Analizy Instrumentalnej
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Zanieczyszczenia zbiorników wodnych bakterią *Pseudomonas aeruginosa* na obszarze Krakowa

Streszczenie

Prezentowane badania zostały przeprowadzone w celu oceny występowania bakterii *Pseudomonas aeruginosa* (pałeczki ropy błękitnej) w wodzie pochodzącej ze zbiorników wodnych użyteczności publicznej oraz studni artezyjskich zlokalizowanych na terenie miasta Krakowa. Pobranie próbek nastąpiło dla każdego z wybranych miejsc dwukrotnie: w sezonie letnim i zimowym 2012 r. Obecność *Pseudomonas aeruginosa* stwierdzono w kąpieliskach, nie stwierdzono natomiast obecności bakterii w wodach przeznaczonych do spożycia. Skażenie było uzależnione od terminu poboru próbki – wykazywało sezonowe zmiany.

Słowa kluczowe: *Pseudomonas aeruginosa*, zbiornik wodny, studnia artezyjska, kąpielisko.

1. Wprowadzenie

Pseudomonas aeruginosa należące do rodziny *Pseudomonadaceae* są tlenowymi, Gram-ujemnymi bakteriami, osiągającymi wielkość 0,8–3,0 μm . Posiadają jedną rzęskę umieszczoną biegunowo, która sprawia, że są one bardzo ruchliwe. Nie wytwarzają otoczki ani przetrwalników, jednak mogą powodować ostre i prze-

wlekłe zakażenia. Drobnoustroje te mogą być wyizolowane ze źródeł środowiskowych, szczególnie z wód słodkich, gleb, ścieków, powietrza i powierzchni roślin, pojawiają się również jako organizmy komensalne u zwierząt i ludzi (skóra, flora jelitowa) [Lavoie, Wangdi i Kazmierczak 2011]. Pałeczki *Pseudomonas aeruginosa*, zwane pałeczkami ropy błękitnej, wytwarzają niebieskozieloną piocyjaninę (1-hydroksy-5-metylofenazyne), która wykazuje właściwości antybiotyczne, oraz rozpuszczalną w wodzie fluoresceinę, powodującą fluorescencję w świetle nadfioletowym. Chorobotwórczość pałeczek ropy błękitnej jest związana z wytwarzaniem przez nie różnych metabolitów (takich jak egzotoksyna A, enterotoksyna, endotoksyna, hemolizyna, leukocydyna, enzymy proteolityczne i zewnątrzkomórkowy śluz). W patogenezie zakażeń tymi pałeczkami dużą rolę odgrywa też piocyjanina, która ze względu na swoje antybiotyczne właściwości hamuje wzrost innych drobnoustrojów, ułatwiając jednocześnie pałeczkom *Pseudomonas aeruginosa* kolonizację osłabionego immunologicznie organizmu [Pariser, Caserio i Eaglstein 1986; Białynicki-Birula i Gutfreund 2008]. Powodują one ponadto ciężkie powikłania po oparzeniach i powikłania pooperacyjne oraz zakażenia ran. W następstwie zanieczyszczenia żywności (głównie mleka i jego przetworów) bakteriami *Pseudomonas aeruginosa* rozwijają się również zakażenia płodów i noworodków, zakażenia układu oddechowego, zakażenia dróg moczowych, zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, zapalenie ucha środkowego i zatok, zapalenie kości i szpiku kostnego, zapalenie wsierdza i osierdza, zakażenia oczu, zakażenia ośrodkowego układu nerwowego, zakażenia skóry oraz zatrucia pokarmowe [Mena i Gerba, 2009]. Leczenie zakażeń na tle *Pseudomonas aeruginosa* jest trudne, gdyż omawiane drobnoustroje są odporne na liczne antybiotyki stosowane w terapii antybakteryjnej. Lekooporne szczepy *Pseudomonas aeruginosa* powstają na drodze mutacji i przeniesienia materiału genetycznego. Co istotne, pałeczki *Pseudomonas aeruginosa* nie są wrażliwe na stosowane powszechnie środki dezynfekcyjne, a nawet mogą je wykorzystywać jako źródło węgla i energii do budowy własnych komórek. Niektórzy autorzy twierdzą, że odporność na środki dezynfekcyjne determinuje wyższą zjadliwość [Todar 2004, Lavoie, Wangdi i Kazmierczak 2011, Trautmann, Lepper i Haller 2005, Rice i in. 2012]. Do czynników fizycznych działających letalnie na pałeczki ropy błękitnej należą niskie pH oraz wysuszenie, wykazują one natomiast dużą tolerancję na działanie ekstremalnych warunków środowiska – *Pseudomonas aeruginosa* mogą wzrastać w przedziale temperatur 4–43°C. Optymalnym pH dla tego szczepu bakterii jest pH obojętne lub lekko zasadowe [Beck-Sague, Banerjee i Williams 1994].

Woda w Krakowie

Na obszarze Krakowa wody podziemne występują w obrębie piętrowych wodonośnych: paleozoicznego i jurajskiego (spękane i skrasowiałe wapienie), kredowego

(spękane margle i wapienie), trzeciorzędowego (piaskowce i piaski drobnoziarniste) oraz czwartorzędowego (piaski i żwiry). Dominującą rolę pod względem wodonośności odgrywają poziomy: górnio-jurajski, trzeciorzędowy piaszczysty (piaski bogucickie) i plejstoceński [Studium uwarunkowań... 2010].

W Krakowie funkcjonuje awaryjny system zaopatrzenia w wodę obejmujący teren całego miasta. Składa się on z 355 punktów poboru wody, w tym: 4 źródeł, 3 ujęć wód z utworów jurajskich i 2 z trzeciorzędowych, 14 studni artezyjskich oraz pozostałych studni publicznych o głębokości do 30 m, z wodą o zmiennej jakości [Studium uwarunkowań... 2010].

Studnie ręczne z uwagi na jakość wody mogą stanowić źródło wody jedynie do celów niezwiązanych ze spożyciem, gdyż zgodnie z decyzją inspektora sanitarnego zostały oznakowane tabliczkami „woda niezdatna do spożycia przez ludzi”. Studnie artezyjskie podlegają bieżącej kontroli jakości wody – na podstawie wyników badań służby inspekcji sanitarnej podejmują decyzję o jej przydatności do spożycia [Raport o stanie miasta... 2012].

2. Metodyka badań

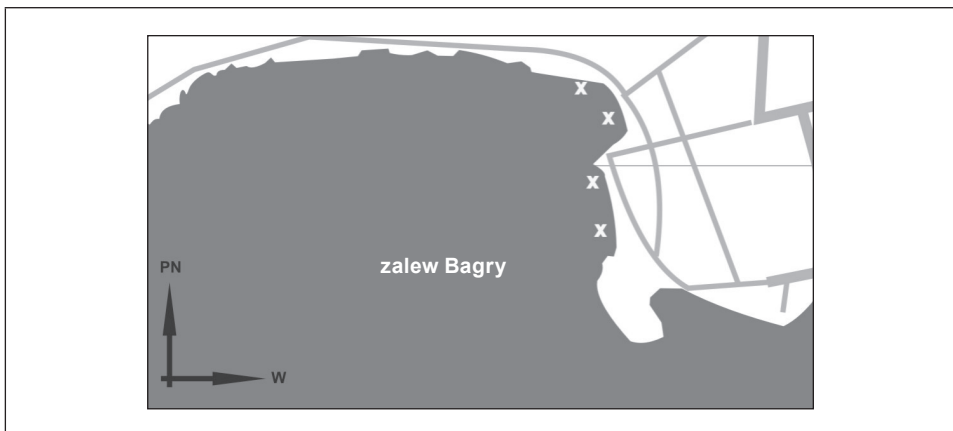
Wody wybrane do badań są wodami jurajskimi i pochodzą ze studni: „Nadzieja”, „Lajkonik”, „Królewski”, „Jagielloński”, „Dobrego Pasterza”, P-1 na os. Tysiąclecia i P-3 na os. Bohaterów Września. Studnie te zostały wykonane w latach 90. XX w. Są to studnie artezyjskie, które dostarczają wodę z warstw wodonośnych znajdujących się na głębokości 60–100 m. Studnie te posiadają dobrą izolację od warstw powierzchniowych, a ich lokalizacja została zaznaczona na rys. 1.

Zbiornikami sztucznymi (powstałymi w wyniku zalania wodą po zakończeniu eksploatacji kopalni stałych) zlokalizowanymi na terenie Krakowa są: Bagry, Staw Płaszowski, Staw Dąbski, zbiornik wodny na Zakrzówku oraz zbiornik wodny w Przylasku Rusieckim. Zbiorniki te pełnią funkcję rekreacyjną jako nieurządzone. Niektóre z nich są zarybiane i wykorzystywane do sportu wędkarskiego. Przewidziane jest także objęcie ochroną prawną w formie użytku ekologicznego Stawu Dąbskiego, zlokalizowanego przy centrum handlowym „Plaza”. Wybrane do badań zbiorniki wodne to: Bagry, Staw Płaszowski, Staw Dąbski oraz zbiornik wodny w Przylasku Rusieckim (rys. 2–5; miejsce poboru próbek oznaczono krzyżykiem). Zbiorniki kąpieliskowe są wprawdzie regularnie badane przez służby inspekcji sanitarnej, jednak nie na obecność bakterii *Pseudomonas aeruginosa* [Studium uwarunkowań... 2010].



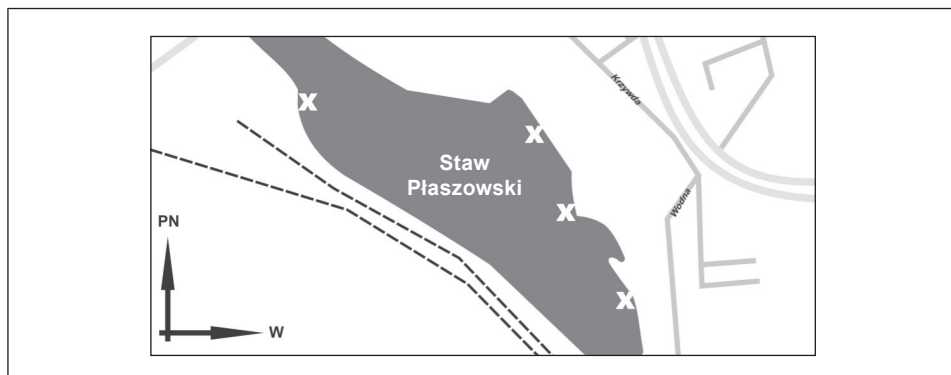
Rys. 1. Lokalizacja studni

Źródło: opracowania własne.



Rys. 2. Miejsce poboru próbek – Bagry

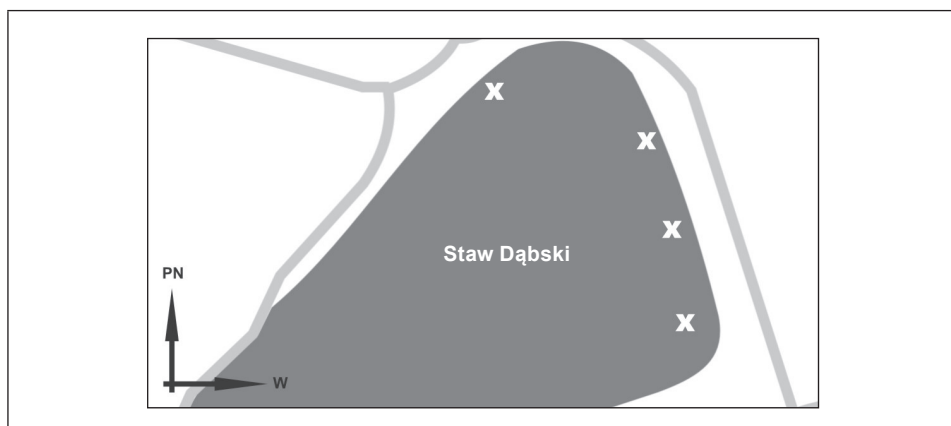
Źródło: opracowania własne.



Rys. 3. Miejsce poboru próbek – Staw Płaszowski

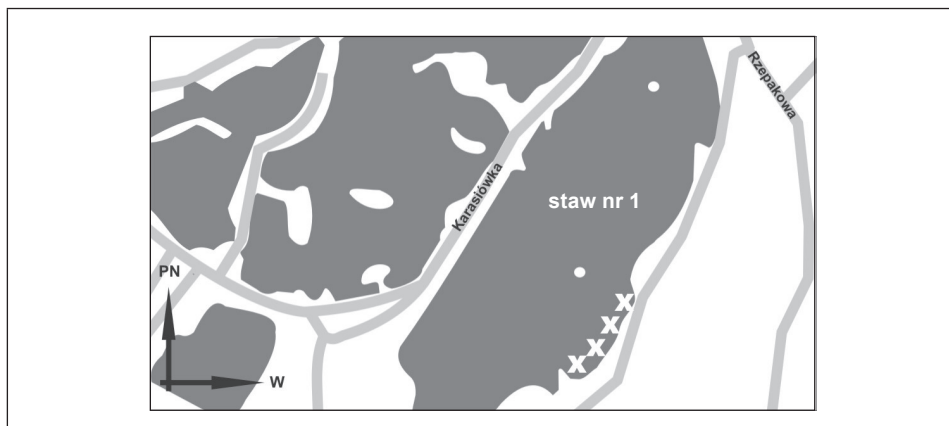
Źródło: opracowania własne.

Na potrzeby niniejszej pracy przebadane zostały 4 zbiorniki wodne użyteczności publicznej, w tym dwa kąpieliska (zbiornik wodny w Przyłasku Rusieckim i zalew Bagry), oraz wody z 7 studni artezyjskich na terenie miasta Krakowa na obecność bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Dla każdego ze zbiorników wodnych próbki zostały pobrane dwukrotnie (w sezonie letnim i zimowym). Wodę pobrano z warstw przypowierzchniowych na głębokości 10 cm, w oddaleniu od linii brzegowej o około 1 m, w różnych miejscach zbiorników zgodnie z zaznaczeniem na rys. 2–5. Dla studni próbki zostały pobrane jednorazowo w sezonie letnim zgodnie z zaznaczeniem na rys. 1.



Rys. 4. Miejsce poboru próbek – Staw Dąbski

Źródło: opracowania własne.



Rys. 5. Miejsce poboru próbek – zbiornik wodny w Przylasku Rusieckim

Źródło: opracowania własne.

Próbki do badań mikrobiologicznych zostały pobrane do sterylnych butelek o pojemności 100 ml zawierających specjalne podłoże do wzrostu bakterii chronione w Europie tajemnicą handlową (Pseudalert®). Wodę ze studni pobrano dodatkowo do butelek PET o pojemności 1,5 l i przechowywano w miejscu zacienionym w temperaturze pokojowej przez okres 7 dni.

W ciągu 3 godzin od momentu pobrania badane próbki o objętości 100 ml zostały poddane inkubacji w temperaturze $38,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ na czas 24 godzin. Próbki wód z butelek PET poddano ponadto takiej samej procedurze inkubacji na takim samym podłożu, jak to miało miejsce w przypadku pozostałych próbek, po 1, 2, 3, i 7 dniach.

W badaniu wykorzystano technologię wykrywania enzymów bakteryjnych, która sygnalizuje obecność *Pseudomonas aeruginosa* poprzez hydrolizę substratów w zastosowanej pożywce. Komórki *Pseudomonas aeruginosa* szybko rosną i namnażają się, wykorzystując źródło bogate w aminokwasy, witaminy i inne składniki odżywcze zawarte w zastosowanym podłożu. Aktywnie rosnące szczepy *Pseudomonas aeruginosa* posiadają enzymy rozkładające substraty podłoża – uwalniają się wówczas cząstki, które pod wpływem promieniowania ultrafioletowego objawiają się w formie niebieskiej fluorescencji. Intensywność fluorescencji została zbadana na modułowym spektrofluorymetrze MSF 101 i MSF 102. Długość fali wzbudzenia wyniosła 365 nm. Podane w artykule parametry wód ze studni zaczerpnięto z badań Wojewódzkiej Stacji Sanitarно-Epidemiologicznej w Krakowie.

3. Wyniki badań

W momencie pobierania próbek temperatura wód w sezonie letnim wynosiła 18–22°C w przypadku zbiorników wodnych oraz 8–10°C w przypadku studni, natomiast w sezonie zimowym 4–5°C w przypadku zbiorników wodnych. Odczyn pH wszystkich badanych wód mieścił się w przedziale 6,8–8,5.

Studnie

Zgodnie z informacjami Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji SA oraz Wojewódzkiej Stacji Sanitarно-Epidemiologicznej w Krakowie wody ujęte z tych źródeł na ogół spełniają kryteria przydatności wody do spożycia pod względem fizykochemicznym, jednakże pod względem bakteriologicznym charakteryzują się zmiennością [Wesołowski 2011]. W tabeli 1 zaprezentowano wyniki badań wód ze studni: „Nadzieja”, „Lajkonik”, „Królewski”, „Jagielloński”, „Dobrego Pasterza”, P-1 na os. Tysiąclecia oraz P-3 na os. Bohaterów Września. Badania nie wykazały obecności zanieczyszczeń bakteriologicznych szczepami *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabela 1. Odczyn pH i zanieczyszczenia bakteriologiczne szczepami *Pseudomonas aeruginosa* w badanych studniach

Wyszczególnienie	Odczyn pH	Obecność <i>P.a.</i>
Studnia „Nadzieja”, ul. Podchorążych	7,5	–
Studnia „Lajkonik”, ul. Kościuszki	7,6	–
Studnia „Królewski”, pl. Inwalidów	7,5	–
Studnia „Jagielloński”, pl. Sikorskiego	8,5	–
Studnia „Dobrego Pasterza”, ul. Łepkowskiego	7,6	–
Studnia P-1, os. Tysiąclecia	7,2	–
Studnia P-3, os. Bohaterów Września	7,7	–
Norma dla wody pitnej	6,5–9,5	–

Źródło: opracowania własne.

Zbiorniki wodne

Badania przeprowadzone przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, mające na celu ocenę przydatności zasobów wodnych analizowanych zbiorników do celów rekreacyjnych i kąpielowych, wykazały, że poziom czystości wód mieści się corocznie w granicach I i II klasy czystości [Raport o stanie środowiska... 2002]. W tabeli 2 zaprezentowano wyniki badań wód z następujących zbiorników wodnych: stawu nr 1 w Przylasku Rusieckim i zalewu Bagry (kapieliska) oraz

Stawu Dąbskiego i Stawu Płaszowskiego (zbiorniki nieprzeznaczone do kąpiel). Odczyn pH mierzono w temperaturze pobrania próbki. Badania wykazały obecność zanieczyszczeń bakteriologicznych szczepami *Pseudomonas aeruginosa* w przebadanych kąpieliskach oraz brak tych zanieczyszczeń w zbiornikach nieprzeznaczonych do kąpiel.

Tabela 2. Wyniki badań wód ze zbiorników wodnych

Wyszczególnienie	Zbiornik wodny			
	Staw nr 1 w Przy-lasku Rusieckim	Staw Dąbski	Bagry	Staw Płaszowski
Odczyn pH (sezon letni)	7,1	6,9	7,1	6,8
Odczyn pH (sezon zimowy)	8,0	7,5	8,2	7,9
Obecność <i>P.a.</i>	+	-	+	-

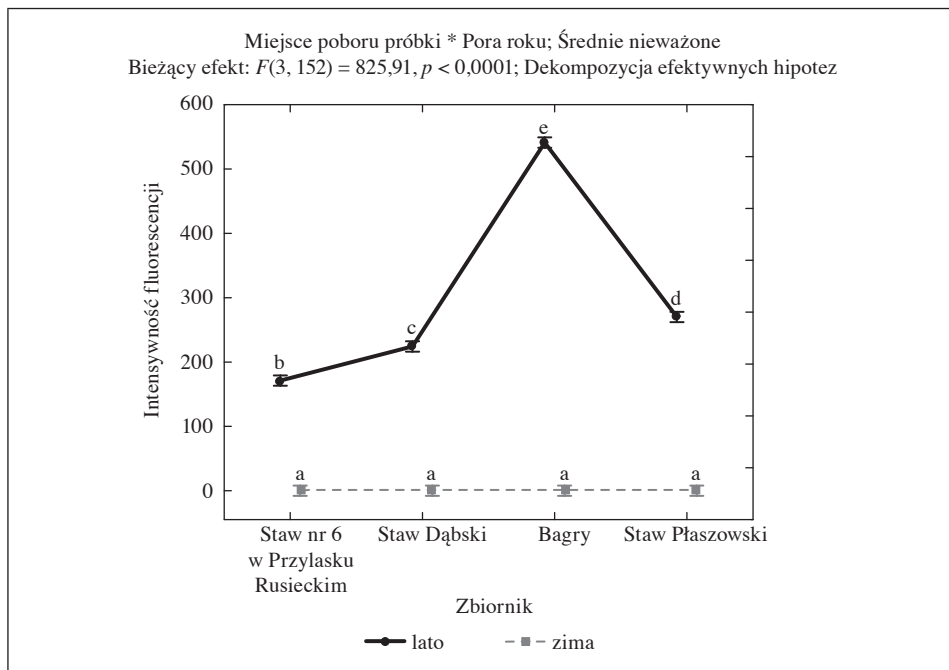
Objaśnienie – odczyn pH mierzono w temperaturze pobrania próbki.

Źródło: opracowania własne.

4. Analiza statystyczna badań

Do badań pobrano po 20 próbek z czterech zbiorników wodnych (10 latem i 10 zimą). Dwa spośród badanych zbiorników pełnią rolę kąpielisk, w dwóch pozostałych obowiązuje zakaz kąpiel.

Z wykorzystaniem programu STATISTICA PL wykonano dwuczynnikową analizę wariancji [Stanisz 2007, s. 307–314] zmiennej „intensywność fluorescencji” (reprezentowanej przez maksymalne wartości fluorescencji dla każdej próbki), biorąc pod uwagę miejsce poboru próbki (4 zbiorniki wodne) oraz porę roku, w jakiej próbkę pobrano. Przyjęto hipotezy zerowe: o braku różnic w intensywności fluorescencji w próbkach pochodzących z różnych zbiorników (efekt czynnika „miejsce poboru próbki”), o braku zróżnicowania intensywności fluorescencji między próbkami pobranymi w różnych porach roku (efekt czynnika „pora roku”) oraz o braku interakcji między tymi czynnikami. Wyniki pozwoliły odrzucić wszystkie hipotezy zerowe, otrzymano bowiem efekty główne obu czynników istotne statystycznie na poziomie $p < 0,0001$ oraz efekt interakcyjny $F(3, 152) = 825,91$; $p < 0,0001$, gdzie F oznacza statystykę Fishera-Snedecora, a p – poziom prawdopodobieństwa omyłkowego odrzucenia hipotezy zerowej [Stanisz 2007, s. 282]. Wyniki przedstawiono na rys. 6.



Objaśnienie: różne oznaczenia literowe oznaczają istotne statystycznie różnice między poszczególnymi średnimi przy $p < 0,05$ według testu LSD Fishera.

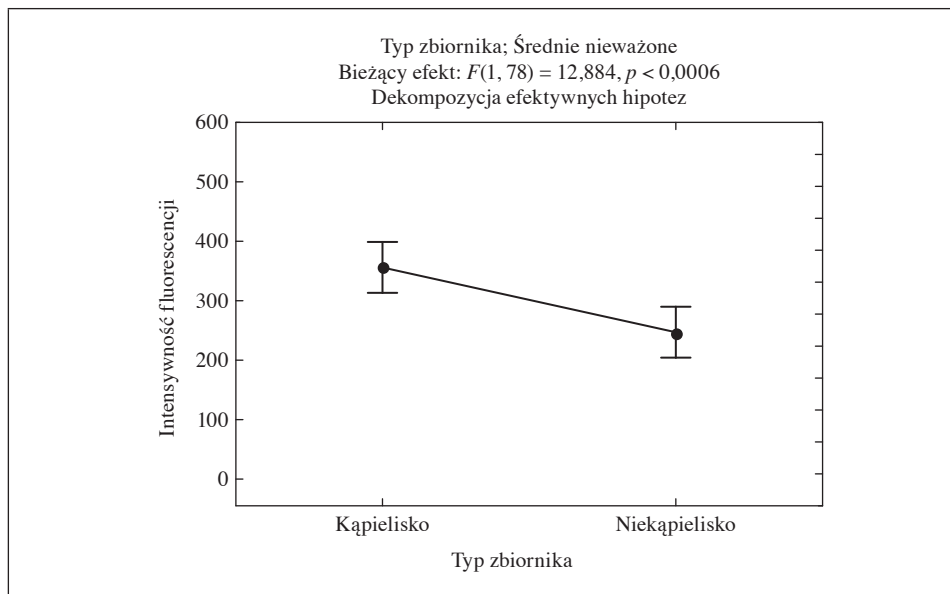
Rys. 6. Dwuczynnikowa analiza wariancji zmiennej „intensywność fluorescencji” dla czynników „miejsce poboru próbki” oraz „pora roku”

Źródło: opracowania własne.

Fluorescencję wskazującą na obecność bakterii *Pseudomonas aeruginosa* stwierdzono wyłącznie w próbkach letnich pochodzących z przebadanych kąpielisk – miejsce poboru próbki istotnie różnicowało wyniki. Szczegółowe porównania *post-hoc* [Stanisz 2007, s. 397–400] wykonano za pomocą testu najmniejszych istotnych różnic dla $p < 0,05$, a na rys. 6 wyszczególniono je poprzez oznaczenia literowe. W każdym zbiorniku stwierdzono istotnie różną od wszystkich pozostałych wartość intensywności fluorescencji – najwyższą (541,15) dla próbek letnich pochodzących z zalewu Bagry, a następnie w kolejności malejącej: dla próbek ze Stawu Płaszowskiego (intensywność fluorescencji: 270,0), ze Stawu Dąbskiego (224,2) oraz ze stawu nr 1 w Przyłasku Rusieckim (171,15). Należy odnotować ponadto, że nawet najniższy wynik letni istotnie różnił się od zimowego (0).

W dalszej kolejności, badając wyłącznie próbki letnie, przeprowadzono analizę uwzględniającą sposób użytkowania zbiornika – jako kąpieliska (zbiornik wodny w Przyłasku Rusieckim i zalew Bagry) lub z zakazem kąpieli (Staw Dąbski i Staw Płaszowski). Jednoczynnikowa analiza wariancji zmiennej „intensywność fluore-

scencji” dla czynnika „typ zbiornika” ujawniła istotny statystycznie efekt $F(1, 78) = 12,884$; $p < 0,0006$, przedstawiony na rys. 7.



Objaśnienie: pionowe słupki oznaczają 95% przedziały ufności.

Rys. 7. Jednoczynnikowa analiza wariancji zmiennej „intensywność fluorescencji” dla czynnika „typ zbiornika”

Źródło: opracowania własne.

W próbkach ze zbiorników pełniących funkcję kąpieliska stwierdzono istotnie wyższą fluorescencję (średnia: 356,15) niż w próbkach ze zbiorników niebędących kąpieliskami (średnia: 257,1). Biorąc pod uwagę wyniki poprzedniej analizy, należy jednak zaznaczyć, że główną rolę odegrały tu wysokie wartości odnotowane dla próbek z zalewu Bagry, gdyż wartości dla zbiornika w Przylasku Rusieckim były najniższe spośród wszystkich. Definitywne potwierdzenie lub odrzucenie hipotezy, że użytkowanie zbiorników wodnych jako kąpieliska sprzyja rozwojowi bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, wymaga przebadania większej liczby zbiorników z obu analizowanych kategorii.

5. Wnioski

Ocena biologiczna jakości wody za pomocą organizmów żywych wydaje się metodą najprecyzyjniejszą, gdyż organizmy i ich populacje w sposób obiektywny

odzwierciedlają zmiany zachodzące w środowisku ich życia, a także procesy degradacji i renaturyzacji ekosystemów wodnych.

Wyniki przeprowadzonych badań świadczą o tym, że występowanie szczepów bakterii *Pseudomonas aeruginosa* może być uzależnione od obecności ludzi w kąpieliskach i że to właśnie ludzie mogą przenosić tę bakterię do zbiorników wodnych.

Organizacje zdrowia publicznego powinny zwrócić uwagę na problem występowania szczepów bakterii *Pseudomonas aeruginosa* i opracować strategię mającą na celu zmniejszenie możliwości zakażenia się nimi poprzez kąpiel w zamkniętych zbiornikach wodnych. Strategia ta mogłaby obejmować:

- rutynowe monitorowanie obecności *Pseudomonas aeruginosa* w kąpieliskach,
- wykonywanie badań przed sezonem i w każdym miesiącu funkcjonowania kąpieliska,
- opracowanie broszur informacyjnych i (lub) seminariów dla osób prywatnych, które dotyczyłyby zakażeń bakteriami szczepu *Pseudomonas* oraz przeciwdziałania im.

Literatura

- Beck-Sague C.M., Banerjee S.N., Williams J.R. [1994], *Epidemiology and Control of Pseudomonas aeruginosa in U.S. Hospitals* [w:] *Pseudomonas aeruginosa: Infections and Treatment*, red. A.L. Balth, P. Smith, Marcel Dekker Inc., New York.
- Białyński-Birula R., Gutfreund K. [2008], *Zastosowanie lampy Wooda w diagnostyce dermatologicznej*, „Dermatologia Kliniczna”, t. 10, nr 3.
- Lavoie E.G., Wangdi T., Kazmierczak B.I. [2011], *Innate Immune Responses to Pseudomonas aeruginosa Infection*, „Microbes and Infection”, nr 13.
- Mena K.D., Gerba Ch.P. [2009], *Risk Assessment of Pseudomonas aeruginosa in Water*, „Reviews of Environmental Contamination and Toxicology”, nr 201.
- Pariser D., Caserio R., Eaglstein W. [1986], *Wood's Light Examination* [w:] *Techniques for Diagnosing Skin and Hair Disease*, red. D. Pariser, R. Caserio, W. Eaglstein, Thieme Inc., New York.
- Raport o stanie miasta 2011* [2012], Urząd Miasta Krakowa, Wydział Strategii i Rozwoju Miasta, Kraków.
- Raport o stanie środowiska naturalnego miasta Krakowa za lata 1999–2001 z analizą porównawczą pięciolecia 1994–1998* [2002], red. K.P. Turzański, J. Pauli-Wilga, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wydawnictwo Text, Kraków.
- Rice S.A. i in. [2012], *A Risk Assessment of Pseudomonas aeruginosa in Swimming Pools: A Review*, „Journal of Water and Health”, vol. 10, nr 2.
- Stanisz A. [2007], *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, t. 2, StatSoft, Kraków.
- Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Miasta Krakowa* [2010], Uchwała nr XII/87/03 z dnia 16 kwietnia 2003 r. zmieniona uchwałą nr XCIII/1256/10 z dnia 3 marca 2010 r., Załącznik nr 4 do Uchwały nr XCIII/1256/10 Rady Miasta Krakowa z dnia 3 marca 2010 r.

- Todar K. [2004], *Bacterial Pathogens and Diseases of Humans*, <http://textbookofbacteriology.net> (dostęp: 18.12.2012).
- Trautmann M., Lepper P.M., Haller M. [2005], *Ecology of Pseudomonas aeruginosa in the Intensive Care Unit and the Evolving Role of Water Outlets as a Reservoir of the Organism*, „American Journal of Infection Control”, vol. 33, nr 5.
- Wesołowski K. [2011], *Alternatywne źródła zaopatrzenia w wodę*, <http://wsse.krakow.pl> (dostęp: 21.12.2012).

Pseudomonas aeruginosa Contamination of Water in the Cracow Area

Research was done to assess the occurrence of bacteria *Pseudomonas aeruginosa* in public utility surface water and artesian wells in the city area of Cracow (Poland). Samples were collected once in the summer and once in winter 2012 for each of the selected locations. While *Pseudomonas aeruginosa* was found at two public bathing beaches, it was not found in potable water. The contamination discovered was sampling time-dependent, revealing seasonal variations.

Keywords: *Pseudomonas aeruginosa*, surface water, artesian wells, bathing beaches.

Agnieszka Kawecka

Katedra Opakowalnictwa Towarów
Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Ocena ważności zagrożeń i działań w zakresie bezpieczeństwa stosowania opakowań do żywności w opinii przedstawicieli organów nadzoru sanitarnego w Polsce

Streszczenie

Zapewnienie bezpieczeństwa materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością opiera się na zasadzie, że to podmiot wprowadzający wyrób na rynek jest odpowiedzialny za jego bezpieczeństwo i zapewnia, że wprowadzone na rynek wyroby są bezpieczne. Działający system nadzoru ma na celu monitorowanie rynku i powinien reagować jedynie w przypadku pojawienia się zagrożenia. Nadzór nad wytwarzaniem opakowań i obrotem nimi sprawują w Polsce Inspekcja Handlowa, Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych oraz Inspekcja Weterynaryjna, jednak największe kompetencje w tym zakresie posiada Państwowa Inspekcja Sanitarna.

Celem prezentowanych w pracy badań była analiza oceny bezpieczeństwa stosowania materiałów opakowaniowych i opakowań, dokonanej przez przedstawicieli organów pełniących nadzór nad rynkiem tych produktów. Zakres badań obejmował ocenę wpływu różnych czynników na bezpieczeństwo zapakowanej żywności, ocenę ważności zagrożeń bezpieczeństwa materiałów opakowaniowych i opakowań oraz ocenę ważności różnych działań wpływających na zapewnienie bezpieczeństwa, związanych ze stosowaniem systemów i standardów zarządzania bezpieczeństwem i jakością, wymaganiami dokumentacji od dostawców oraz prowadzeniem innych działań nadzorujących. Badano także wiedzę pracowników organów nadzoru na temat wymagań prawnych w stosunku do opakowań do żywności.

Słowa kluczowe: opakowania do żywności, bezpieczeństwo stosowania opakowań do żywności, zagrożenia bezpieczeństwa, Państwowa Inspekcja Sanitarna.

1. Wprowadzenie

Bezpieczeństwo żywności dostępnej na rynku jest jednym z najistotniejszych problemów gospodarki żywnościowej. Zapewnienie bezpieczeństwa żywności, rozumiane jako „identyfikacja i szacowanie skali zagrożeń z punktu widzenia wymagań zdrowotnych żywności oraz ryzyka wystąpienia zagrożeń podczas przebiegu wszystkich etapów produkcji i obrotu żywnością” [Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. ...], wymaga uwzględnienia w rozważaniach m.in. aspektu stosowania bezpiecznych opakowań. Zapewnienie bezpieczeństwa zapakowanej żywności, podobnie jak innych produktów konsumenckich oferowanych na rynku Wspólnoty Europejskiej, opiera się na zasadzie, że to podmiot wprowadzający wyrób na rynek jest odpowiedzialny za jego bezpieczeństwo i zapewnia, że wprowadzone na rynek wyroby są bezpieczne. Przyjęte regulacje prawne mają za zadanie precyzowanie stawianych produktom wymagań, których spełnienie gwarantuje bezpieczeństwo wyrobu. Działający system nadzoru ma na celu monitorowanie rynku i powinien reagować jedynie w przypadku pojawienia się zagrożenia. Nadzór nad wytwarzaniem opakowań i obrotem nimi sprawuje w Polsce kilka instytucji, jednak zakres prowadzonych przez nie kontroli znacząco się różni [Ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. ...].

Przedstawiciele organów nadzoru nad rynkiem powinni odznaczać się wysokim poziomem wiedzy na temat zagrożeń związanych ze stosowaniem materiałów opakowaniowych i opakowań, różnych surowców i substancji wykorzystywanych do ich produkcji, a także ważności działań zapewniających bezpieczeństwo, takich jak stosowanie systemów i standardów zarządzania bezpieczeństwem i jakością, wymaganie i ocena dokumentacji od dostawców czy prowadzenie innych działań nadzorujących.

Organy nadzoru powinny być najlepszym źródłem informacji na temat istoty bezpiecznych opakowań¹, ich wpływu na bezpieczeństwo zapakowanych produktów oraz działań o szczególnie istotnym wpływie na proces zapewnienia ich bezpieczeństwa. Wysoka świadomość w tym zakresie osób prowadzących kontrole w przedsiębiorstwach produkcyjnych, a także działalność doradcza dla przedsiębiorców w znaczny sposób wpływają na spełnianie wymagań przez podmioty gospodarcze działające w sektorze produkcji, obrotu i użytkowania materiałów opakowaniowych i opakowań oraz na bezpieczeństwo zapakowanych produktów znajdujących się w obrocie handlowych.

¹ Przyjęto za M. Lisińską-Kuśnierz [2010, s. 81] następującą definicję terminu „bezpieczne opakowanie”: „opakowanie, które w zwykłych lub innych, dających się w sposób uzasadniony przewidzieć, warunkach jego użytkowania, z uwzględnieniem czasu korzystania z opakowania, a także w zależności od rodzaju opakowania oraz rodzaju pakowanego produktu, nie stwarza żadnego zagrożenia dla konsumenta lub stwarza znikome zagrożenie, dające się pogodzić z jego zwykłym użytkowaniem i uwzględniające wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony zdrowia i życia ludzi”.

Celem prezentowanych w pracy badań była analiza oceny ważności zagrożeń i działań wpływających na bezpieczeństwo stosowania opakowań do żywności, dokonanej przez przedstawicieli organów nadzoru sanitarnego odpowiedzialnych za kontrole mające na celu ustalenie, czy materiały przeznaczone do kontaktu z żywnością znajdujące się w obrocie na rynku polskim są zgodne z odpowiednimi wymaganiami prawnymi.

2. Organy nadzoru w Polsce i ich kompetencje w zakresie nadzoru nad opakowaniami do żywności

W Polsce organami administracji państwowej powołanymi w celu sprawowania nadzoru nad rynkiem opakowań do żywności są: Inspekcja Handlowa, Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, Inspekcja Weterynaryjna i Państwowa Inspekcja Sanitarna.

Organem powołanym w celu ochrony interesów i praw konsumentów oraz interesów gospodarczych państwa jest Inspekcja Handlowa. Do podstawowych zadań Inspekcji należy kontrola produktów w rozumieniu Ustawy z dnia 15 września 2000 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów, kontrola wyrobów wprowadzonych do obrotu handlowego w zakresie zgodności z zasadniczymi wymaganiami, a także kontrola produktów znajdujących się w obrocie handlowym lub przeznaczonych do wprowadzenia do takiego obrotu, w tym w zakresie oznakowania i zafałszowań produktów [Ustawa z dnia 15 grudnia 2000 r. ...]:

W trakcie oceny bezpieczeństwa produktu uwzględnia się przede wszystkim [Ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. ...]:

- cechy produktu, w tym jego skład, opakowanie, instrukcję montażu i uruchomienia, a także, biorąc pod uwagę rodzaj produktu, instrukcję instalacji i konserwacji,

- oddziaływanie na inne produkty, jeżeli można w sposób uzasadniony przewidzieć, że dany produkt będzie używany łącznie z innymi produktami,

- wygląd produktu, jego oznakowanie, ostrzeżenia i instrukcje dotyczące jego użytkowania i postępowania z produktem zużytym oraz wszelkie inne udostępniane konsumentowi wskazówki lub informacje dotyczące produktu,

- kategorie konsumentów narażonych na niebezpieczeństwo w związku z używaniem produktu (w szczególności dzieci i osoby starsze).

Inspekcja Handlowa prowadzi kontrole wszystkich produktów obecnych na polskim rynku, zarówno przemysłowych, jak i spożywczych. Z raportów pokontrolnych wynika, że zakres kontroli związanych z opakowaniami ogranicza się do oceny zgodności znakowania opakowań produktów z wymaganiami prawnymi. W toku kontroli materiałów przeznaczonych do pakowania żywności Inspekcja

Handlowa sprawdza zatem jedynie poprawność oznaczania produktu znakiem przydatności do kontaktu z żywnością [*Konsument na rynku...* 2011].

Organami państwowymi sprawującymi nadzór nad bezpieczeństwem środków spożywczych, w tym także materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, są Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych oraz Państwowa Inspekcja Sanitarna, a w odniesieniu do produktów pochodzenia zwierzęcego – Inspekcja Weterynaryjna.

Przedstawiciele Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych podczas kontroli prowadzą głównie działania związane ze sprawdzaniem opakowania, oznakowania i prezentacji artykułu rolno-spożywczego [Ustawa z dnia 21 grudnia 2000 r. ...].

Kontrolerzy Inspekcji Weterynaryjnej kontrolują opakowania jedynie w zakresie prawidłowości ich znakowania i właściwego stanu [Ustawa z dnia 29 stycznia 2004 r. ...].

Państwowa Inspekcja Sanitarna jest powołana do realizacji zadań z zakresu zdrowia publicznego. PIS sprawuje nadzór m.in. nad warunkami zdrowotnymi żywności, żywienia i przedmiotów użytku, w tym materiałów opakowaniowych i opakowań stosowanych do pakowania żywności. Do zakresu działania Państwowej Inspekcji Sanitarnej w dziedzinie bieżącego nadzoru sanitarnego należy także kontrola przestrzegania przepisów określających wymagania higieniczne i zdrowotne w odniesieniu do produkcji i obrotu przedmiotami użytku, materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością [Ustawa z dnia 14 marca 1985 r. ...].

Państwowa Inspekcja Sanitarna prowadzi kontrole materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności w największym zakresie spośród wszystkich państwowych inspekcji. Terenowymi organami PIS są państwowi inspektorzy sanitarni, pod których kierunkiem działają stacje sanitarno-epidemiologiczne (SANEPID). W każdym z województw działa wojewódzka stacja sanitarno-epidemiologiczna, której podlegają stacje powiatowe i graniczne. Stacje sanitarno-epidemiologiczne przeprowadzają badania laboratoryjne pobieranych próbek materiałów opakowaniowych i opakowań, określając m.in. migrację globalną i specyficzną substancji z materiałów opakowaniowych stosowanych do żywności, zawartość metali o działaniu toksycznym w materiałach opakowaniowych, a także cechy organoleptyczne badanych materiałów. Informacje na temat liczby zakwestionowanych próbek materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności w latach 2006–2011 zamieszczono w tabeli 1.

Liczba próbek zdyskwalifikowanych podczas kontroli Państwowej Inspekcji Sanitarnej utrzymuje się na stosunkowo stałym poziomie. Zdecydowanie niższy odsetek jest rejestrowany dla próbek materiałów produkcji krajowej niż dla materiałów produkcji zagranicznej. Ponadto na podstawie danych z 2007 r. (uwzględn-

niających informacje na temat materiałów produkcji zagranicznej pochodzących z krajów Unii Europejskiej i spoza UE) można stwierdzić, że wyraźnie większa liczba próbek zdyskwalifikowanych pochodzi z krajów spoza Unii.

Tabela 1. Stan sanitarny materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności badanych przez Państwową Inspekcję Sanitarną w latach 2006–2011

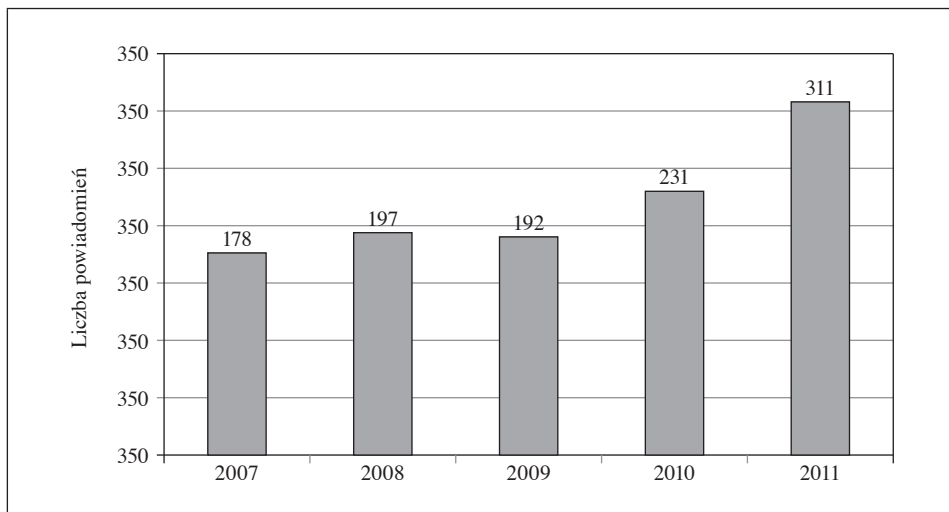
Rok	Udział procentowy w badanych próbkach materiałów zdyskwalifikowanych próbek materiałów opakowaniowych i opakowań		
	Produkcji krajowej	Produkcji zagranicznej	
		Kraje UE	Kraje spoza UE
2006	0,90	6,60	
2007	2,95	2,17	13,73
2008	1,70	7,68	
2009	1,98	6,96	
2010	0,91	1,96	
2011	1,04	3,13	

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Stan sanitarny kraju... 2007–2012].

Organy nadzoru poza funkcją kontrolno-represyjną pełnią także zadania związane z edukacją i doradztwem. Każdy z wymienionych organów administracyjnych w ramach swojej działalności powinien prowadzić czynności tego typu zgodnie z przepisami regulującymi zakres zadań poszczególnych jednostek.

Jednostki nadzoru sanitarnego uczestniczą także w przekazywaniu informacji w ramach europejskiego systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznych produktach żywnościowych i paszach RASFF (*Rapid Alert System for Food and Feed of European Union*). Na terenie każdego kraju uczestniczącego w systemie jest zlokalizowany krajowy punkt kontaktowy mający łączność z centralnym punktem kontaktowym, tworząc sieć umożliwiającą szybkie przesyłanie informacji. Działanie systemu szybkiego ostrzegania polega na zidentyfikowaniu produktu, oszacowaniu zagrożenia oraz zebraniu odpowiednich danych na temat przeprowadzonych testów, którym był poddany produkt, a także informacji o pochodzeniu produktu.

Powiadomienia systemu RASFF dotyczą różnych kategorii produktów spożywczych, napojów, pasz, a także materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Na rys. 1 przedstawiono liczbę powiadomień dotyczących materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w latach 2007–2011. Analizując wykres, należy zauważyć, że liczba powiadomień w rozpatrywanym okresie rosła. W 2007 r. liczba powiadomień dotyczących materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością wynosiła 178, a w 2011 r. wzrosła do 311.



Rys. 1. Liczba powiadomień systemu RASFF dotyczących materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w latach 2007–2011

Źródło: opracowanie własne na podstawie [The Rapid Alert System... 2011–2012].

W ramach systemu RASFF wyróżniono 26 kategorii zagrożeń, wśród których zagrożenia powodowane przez materiały przeznaczone do kontaktu ze środkiem spożywczym stanowiły: migracja, zbyt wysoka zawartość metali o działaniu toksycznym, wadliwe lub niewłaściwe opakowanie, a także niekompletność, niepoprawność znakowania lub jego brak. Powiadomienia o migracji stanowią największą grupę wśród wszystkich zawiadomień dotyczących opakowań do żywności (prawie 90% wszystkich alarmujących informacji). W dalszej kolejności pod względem częstotliwości wymienić należy powiadomienia związane z uszkodzeniem lub zniszczeniem opakowania, niewłaściwymi cechami organoleptycznymi opakowań oraz zbyt wysoką zawartością metali o działaniu toksycznym [Borusiewicz 2008].

Instytucją sprawującą specjalistyczny nadzór w dziedzinie epidemiologii, mikrobiologii i higieny, także w odniesieniu do przedmiotów użytku, w tym materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, jest Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny [Statut Narodowego... 2011]. Ma on prawo wydawania świadectw jakości zdrowotnej wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Obecnie świadectwa te są wydawane na zasadzie dobrowoli przedsiębiorcom, których produkty spełniają podstawowe wymagania prawne potwierdzone odpowiednimi dokumentami [Świadectwa jakości... 2013].

3. Bezpieczeństwo materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności w ocenie przedstawicieli organów nadzoru sanitarnego

Celem podjętych badań była analiza oceny zapakowanej żywności w aspekcie stosowania bezpiecznych opakowań, dokonanej przez przedstawicieli organów pełniących nadzór nad rynkiem tych produktów.

Zakres badań obejmował ocenę wpływu różnych czynników na bezpieczeństwo zapakowanej żywności, a także ocenę ważności zagrożeń związanych z materiałami opakowaniowymi i opakowaniami. Przeprowadzono także ocenę istotności różnych działań wpływających na zapewnienie bezpieczeństwa, związanych ze stosowaniem systemów i standardów zarządzania bezpieczeństwem i jakością, prowadzeniem działań nadzorujących oraz wymaganiem dokumentów od dostawców. Badano wiedzę pracowników organów nadzoru na temat wymagań prawnych w stosunku do opakowań do żywności.

Badania skierowane były do przedstawicieli wojewódzkich stacji sanitarno-epidemiologicznych z całego kraju oraz pracowników stacji powiatowych z województwa małopolskiego. Respondentami byli zatem pracownicy zatrudnieni w jednostkach odpowiedzialnych za nadzór sanitarny. Nie zdecydowano się na skierowanie badań do przedstawicieli innych instytucji ze względu na ograniczony zakres nadzoru tych instytucji nad bezpieczeństwem opakowań środków spożywczych. Zdecydowano, że w tym zakresie jedynie pracownicy Państwowej Inspekcji Sanitarnej mają wystarczającą wiedzę na temat wymagań dotyczących bezpieczeństwa opakowanej żywności.

Badania miały charakter wywiadów przeprowadzonych za pomocą kwestionariusza. Łącznie przeprowadzono 20 wywiadów. W znacznej części pytań kwestionariusza wykorzystano skalę werbalną, która podczas analizy odpowiedzi została przekształcona na skalę porządkową od 0 do 5 punktów.

Pracownicy organów nadzoru oceniali ważność poszczególnych cech materiałów opakowaniowych i opakowań w zapewnieniu bezpieczeństwa zapakowanej żywności. Zestawienia tych ocen dokonano w tabeli 2.

Najważniejszymi cechami materiałów opakowaniowych i opakowań były: brak metali o działaniu toksycznym w materiale oraz brak migracji składników materiału opakowaniowego do żywności – 70% respondentów wskazało na bardzo dużą istotność tych cech. Kolejne miejsca w utworzonym rankingu zajęły: czystość mikrobiologiczna powierzchni materiału, właściwe cechy organoleptyczne materiału opakowaniowego i opakowania oraz właściwa konstrukcja opakowania. Najniżej ocenianymi pod względem ważności w zapewnieniu bezpieczeństwa zapakowanej żywności były: odporność opakowania na narażenia mechaniczne i właściwe znakowanie środka spożywczego na opakowaniu produktu. Ocenę

poniżej 4 pkt uzyskała jedynie cecha związana z bezpieczeństwem użytkowania opakowań – średnia ocen tej cechy wynosiła 3,6 pkt.

Tabela 2. Ocena ważności cech materiałów opakowaniowych i opakowań dla bezpieczeństwa zapakowanej żywności

Lp.	Cechy materiałów opakowaniowych i opakowań	Ocena ważności (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duża (5pkt)	Duża (4 pkt)	Średnia (3 pkt)	Mała (2 pkt)	Bardzo mała (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	Brak metali o działaniu toksycznym w materiale	70	30	0	0	0	0	4,7
2	Brak migracji składników materiału opakowaniowego do żywności (np. monomerów, rozpuszczalników)	70	25	5	0	0	0	4,7
3	Czystość mikrobiologiczna powierzchni materiału	55	40	5	0	0	0	4,5
4	Właściwe cechy organoleptyczne materiału opakowaniowego i opakowania (np. brak zapachu)	50	40	10	0	0	0	4,4
5	Właściwa konstrukcja opakowania (np. szczelność opakowania)	45	50	5	0	0	0	4,4
6	Barierowość materiału w stosunku do pary wodnej, tłuszczu, tlenu	40	55	0	5	0	0	4,3
7	Odporność opakowania na narażenia mechaniczne występujące podczas transportu, składowania i manipulacji	40	30	30	0	0	0	4,1
8	Właściwe znakowanie żywności na opakowaniu produktu	40	25	35	0	0	0	4,1
9	Bezpieczeństwo użytkowania (np. brak ostrych krawędzi mogących powodować skaleczenia)	20	35	30	15	0	0	3,6

Źródło: badania własne.

Wyniki oceny poszczególnych rodzajów zagrożeń bezpieczeństwa żywności powodowanych przez materiały opakowaniowe i opakowania przedstawiono w tabeli 3.

Jako najpoważniejsze zagrożenia bezpieczeństwa zapakowanej żywności respondenci ocenili obecność ciał obcych w opakowaniach – aż 70% wskazało tę kategorię jako powodującą bardzo duże niebezpieczeństwo. Kolejne wysoko ocenione rodzaje zagrożeń (uzyskały one po 50% wskazań) to: stosowanie nieodpowiednich farb drukarskich, stosowanie do produkcji materiałów opakowaniowych substancji nieznajdujących się na listach pozytywnych, nieodpowiedni skład surowcowy oraz niewłaściwe prowadzenie procesu produkcji materiałów opakowaniowych. Tak wysokie oceny tych rodzajów zagrożeń wskazują na to, że za najważniejszą grupę zagrożeń respondenci uznali zagrożenia o charakterze chemicznym.

Tabela 3. Ocena poszczególnych rodzajów zagrożeń bezpieczeństwa żywności powodowanych przez materiały opakowaniowe i opakowania

Lp.	Rodzaje zagrożeń bezpieczeństwa żywności powodowane przez materiały opakowaniowe i opakowania	Ocena zagrożenia (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duże (5pkt)	Duże (4 pkt)	Średnie (3 pkt)	Małe (2 pkt)	Bardzo małe (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	Obecność ciał obcych (np. szkła, piasku) w opakowaniach	70	15	10	5	0	0	4,5
2	Stosowanie nieodpowiednich farb drukarskich	50	45	5	0	0	0	4,5
3	Stosowanie do produkcji materiałów opakowaniowych substancji nieznajdujących się na listach pozytywnych	50	45	5	0	0	0	4,5
4	Nieodpowiedni skład surowcowy	50	40	10	0	0	0	4,4
5	Niewłaściwe prowadzenie procesu produkcji materiałów opakowaniowych	50	30	20	0	0	0	4,3
6	Składowanie materiałów zadrukowanych w rolkach lub stosach	30	65	5	0	0	0	4,3
7	Brak kontroli wyrobu finalnego	25	60	15	0	0	0	4,1
8	Niewłaściwa higiena pracowników	35	45	5	15	0	0	4,0
9	Nieprzestrzeganie wymagań higienicznych w pomieszczeniach produkcyjnych i magazynowych	30	50	10	10	0	0	4,0

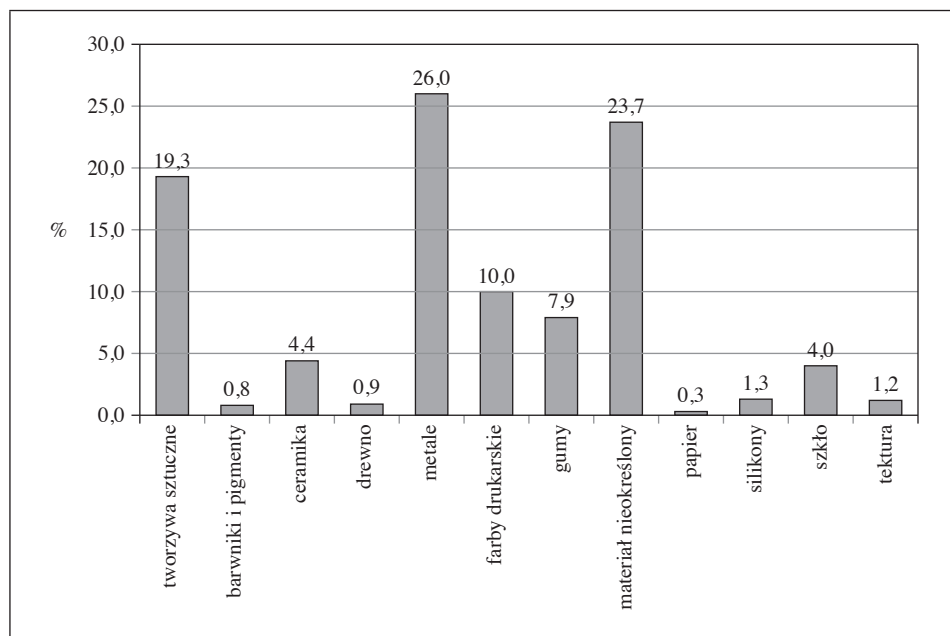
cd. tabeli 3

Lp.	Rodzaje zagrożeń bezpieczeństwa żywności powodowane przez materiały opakowaniowe i opakowania	Ocena zagrożenia (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duże (5pkt)	Duże (4 pkt)	Średnie (3 pkt)	Mate (2 pkt)	Bardzo małe (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
10	Niewłaściwe prowadzenie procesu pakowania żywności	30	45	20	5	0	0	4,0
11	Działalność szkodników magazynowych podczas przechowywania	25	45	30	0	0	0	4,0
12	Niewłaściwe warunki przechowywania	25	40	35	0	0	0	3,9
13	Niewłaściwe warunki transportu	25	35	30	10	0	0	3,8
14	Brak zabezpieczenia przed zafałszowaniem żywności	20	35	40	5	0	0	3,7
15	Niewłaściwe prowadzenie procesu pakowania materiałów opakowaniowych	15	40	40	5	0	0	3,7
16	Brak widocznych zabezpieczeń gwarantujących konsumentowi, że opakowanie nie było dotychczas otwierane	10	35	50	5	0	0	3,5
17	Niewłaściwe znakowanie materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością	15	25	40	10	10	0	3,3
18	Brak elementów umożliwiających identyfikację produktu przez osoby słabo widzące i niewidome	10	25	35	25	0	5	3,1

Źródło: badania własne.

Pracownicy organów nadzoru wskazali zagrożenia związane ze stanem opakowania jako powodujące najmniejsze niebezpieczeństwo. Były to takie rodzaje zagrożeń, jak: brak widocznych zabezpieczeń gwarantujących konsumentowi, że opakowanie nie było dotychczas otwierane, niewłaściwe znakowanie materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz brak elementów umożliwiających identyfikację produktu przez osoby słabo widzące i niewidome. Zagrożenia te uzyskały średnie ocen poniżej 3,5 pkt.

Analizując powiadomienia systemu RASFF, można określić rodzaj materiałów i substancji stosowanych do produkcji opakowań, które powodują największe zagrożenie. Na podstawie danych z bazy RASFF sporządzono rys. 2, prezentujący podział powiadomień o niebezpiecznych opakowaniach do żywności ze względu na typ materiałów i substancji, z jakich wykonane było niebezpieczne opakowanie.



Rys. 2. Podział powiadomień o niebezpiecznych opakowaniach systemu RASFF w latach 2005–2012 ze względu na typ materiałów i substancji, z jakich wykonane było niebezpieczne opakowanie

Źródło: opracowanie własne na podstawie bazy danych RASFF, <https://webgate.cc.europa/rasff-window/portal> (dostęp: 10.07.2011).

Bardzo dużą grupę powiadomień dotyczących niebezpiecznych opakowań stanowiły te, w obrębie których nie było możliwe określenie rodzaju materiału opakowaniowego (23,7%). Wśród tych, gdzie było to możliwe, na kolejnych miejscach w rankingu znalazły się: stopy metali (26,0%), materiały z tworzyw sztucznych (19,3%) oraz farby drukarskie (10,0%). Ostatnie miejsce w powstałym rankingu zajmował papier (0,3%). Należy zaznaczyć, że informacje pochodzące z systemu RASFF mogą być wykorzystywane podczas analizy zagrożeń oraz sporządzania planów kontroli sanitarnych przez organy nadzoru. Powiadomienia systemu RASFF dostarczają bowiem informacji o materiałach i substancjach najczęściej powodujących zagrożenie bezpieczeństwa opakowanych produktów.

Wyniki oceny bezpieczeństwa stosowania poszczególnych typów materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności, przeprowadzonej przez przedstawicieli organów nadzoru sanitarnego, przedstawiono w tabeli 4.

Respondenci żadnemu z wymienionych typów materiałów opakowaniowych oraz opakowań nie przyznali ocen, których średnia byłaby zbliżona do 5 pkt (co świadczyłoby o bardzo dużym bezpieczeństwie stosowania danego materiału).

Najwyżej ocenianym materiałem było szkło, które uzyskało średnią ocen na poziomie 4 pkt, jednocześnie 40% osób biorących udział w badaniu uznało ten materiał za bardzo bezpieczny. W dalszej kolejności za bezpieczne respondenci uznali opakowania aktywne i inteligentne – uzyskały one średnią ocen powyżej 3,5 pkt. Na niższych miejscach w rankingu plasują się tworzywa sztuczne, papier i stal ze średnią ocen powyżej 3 pkt. Z wymienionych materiałów i substancji 50% uzyskało średnią ocen poniżej 3 pkt, czyli respondenci oceniali je jako średnio lub mało bezpieczne. Za substancje i materiały najniebezpieczniejsze uznano barwniki i pigmenty, tworzywa sztuczne z recyklingu oraz farby drukarskie.

Tabela 4. Ocena bezpieczeństwa stosowania wybranych typów materiałów opakowaniowych i opakowań do żywności

Lp.	Materiały opakowaniowe i opakowania	Ocena bezpieczeństwa (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duże (5 pkt)	Duże (4 pkt)	Średnie (3 pkt)	Małe (2 pkt)	Bardzo małe (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	Szkło	40	30	25	0	5	0	4,0
2	Opakowania inteligentne	15	40	30	10	0	0	3,6
3	Opakowania aktywne	15	30	40	5	5	0	3,5
4	Tworzywa sztuczne	5	35	40	20	0	0	3,3
5	Papier	25	20	30	5	10	10	3,2
6	Stal	15	25	30	15	10	0	3,2
7	Regenerowana celuloza	0	35	35	10	5	5	3,0
8	Tektura	10	30	30	5	15	10	2,9
9	Aluminium	0	25	40	20	5	5	2,8
10	Gumy	0	15	50	25	5	0	2,8
11	Silikony	0	30	25	30	5	5	2,7
12	Barwniki i pigmenty	0	10	40	20	20	5	2,3
13	Tworzywa sztuczne z recyklingu	0	20	20	25	15	15	2,2
14	Farby drukarskie	0	5	35	30	15	5	2,2

Źródło: badania własne.

Zestawiając powyższe dane z danymi uzyskanymi z analizy powiadomień systemu RASFF (por. rys. 2), zauważyć można, że zgodnie z oficjalnymi danymi najbezpieczniejszym materiałem był papier. Wysokie, czwarte miejsce wśród materiałów bezpiecznych, jakie w badaniach ankietowych uzyskały tworzywa sztuczne, również jest niepokojące, zważywszy na fakt, że w powiadomieniach

RASFF tworzywa sztuczne pojawiają się stosunkowo często. Ankietowani widzieli zagrożenie jedynie w tworzywach sztucznych pochodzących z recyklingu. Farby drukarskie według obu rankingów powodują największe zagrożenie. Zwraca uwagę brak obaw respondentów w stosunku do materiałów opakowaniowych i opakowań wykonanych ze stopów metali (stali i aluminium), które zgodnie z systemem RASFF także stanowią duże zagrożenie.

Przedstawiciele nadzoru sanitarnego oceniali ponadto ważność działań oraz czynników wpływających na zapewnienie bezpieczeństwa zapakowanej żywności (tabela 5). W szczególności oceniano przydatność prowadzenia przez przedsiębiorców działań nadzorujących ich dostawców, m.in. wymagania i oceny dokumentów poświadczających bezpieczeństwo materiałów.

Tabela 5. Ocena ważności działań oraz czynników wpływających na bezpieczne stosowanie opakowań żywności

Lp.	Działania oraz czynniki wpływające na bezpieczne stosowanie opakowań żywności	Ocena ważności (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duża (5 pkt)	Duża (4 pkt)	Średnia (3 pkt)	Miała (2 pkt)	Bardzo mała (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	Komunikacja zapewniająca wycofanie z rynku materiałów niebezpiecznych	60	40	0	0	0	0	4,6
2	Przestrzeganie procedur/instrukcji produkcji materiałów opakowaniowych i opakowań	55	35	10	0	0	0	4,5
3	Dostarczanie odpowiedniej dokumentacji potwierdzającej zgodność surowców użytych do produkcji materiałów opakowaniowych i opakowań z wymaganiami prawnymi	45	55	0	0	0	0	4,5
4	Kontrole prowadzone przez służby sanitarne	35	65	0	0	0	0	4,4
5	Prowadzenie analizy zagrożeń bezpieczeństwa materiałów opakowaniowych i opakowań	40	40	20	0	0	0	4,2
6	Działanie Systemu wczesnego ostrzeżenia o niebezpiecznych produktach żywnościowych i paszach (RASFF)	45	30	15	10	0	0	4,1

cd. tabeli 5

Lp.	Działania oraz czynniki wpływające na bezpieczne stosowanie opakowań żywności	Ocena ważności (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duża (5pkt)	Duża (4 pkt)	Średnia (3 pkt)	Mała (2 pkt)	Bardzo mała (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
7	Okresowa ocena jakości dostarczanych materiałów opakowaniowych i opakowań poprzez badania laboratoryjne	20	60	15	0	0	0	4,1
8	Zapewnienie możliwości śledzenia materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w całym łańcuchu dostaw	30	50	10	10	0	0	4,0
9	Odpowiednie znakowanie zapakowanej żywności	25	50	20	5	0	0	4,0
10	Odpowiednie znakowanie materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością	20	55	20	5	0	0	3,9
11	Przestrzeganie procedur/instrukcji magazynowania materiałów opakowaniowych i opakowań	30	30	40	0	0	0	3,9
12	Wysoki poziom świadomości pracowników odpowiedzialnych za manipulację materiałami opakowaniowych i opakowaniami	20	45	35	0	0	0	3,9
13	Wysoki poziom świadomości pracowników odpowiedzialnych za wybór dostawców i materiałów opakowaniowych oraz opakowań	20	45	35	0	0	0	3,9
14	Okresowa ocena dostawców	15	45	40	0	0	0	3,8
15	Odpowiednia manipulacja materiałami opakowaniami i opakowaniami	5	50	45	0	0	0	3,6
16	Okresowe prowadzenie przeglądu reklamacji	5	50	25	10	5	0	3,4
17	Wdrożony system zarządzania bezpieczeństwem, np. zgodny z normą ISO 22000	0	60	20	10	5	0	3,4
18	Wdrożony system zarządzania jakością, np. zgodny z normą ISO 9000	15	25	40	10	5	0	3,1

Źródło: badania własne.

Wśród wymienionych działań i czynników za najważniejsze respondenci uznali komunikację zapewniającą wycofanie z rynku materiałów niebezpiecznych, która zyskała średnią ocen 4,6 pkt. Fakt, że czynnik ten został tak wysoko oceniony przez przedstawicieli organów nadzoru, nie zaskakuje, gdyż to właśnie oni są odpowiedzialni za przeprowadzenie tego działania w przypadku zaistnienia incydentu związanego z obecnością na rynku materiału opakowaniowego lub opakowania powodującego zagrożenie. W dalszej kolejności badani wskazywali na znaczenie przestrzegania procedur produkcji materiałów opakowaniowych i opakowań oraz dostarczania dokumentacji potwierdzającej bezpieczeństwo surowców wykorzystywanych do produkcji – oba te działania uzyskały średnią ocen rzędu 4,5 pkt. Wysoko oceniono także znaczenie prowadzenia kontroli przez służby sanitarne oraz funkcjonowanie systemu RASFF, które uznano za ważne w zapewnieniu bezpieczeństwa. Działaniami najmniej ważnymi, ale o średniej ocen powyżej 3 pkt, są w opinii respondentów przedsięwzięcia związane z prowadzeniem przeglądu reklamacji przez przedsiębiorców oraz wdrażaniem i stosowaniem systemów zarządzania bezpieczeństwem i jakością wyrobów, zgodnych z normami ISO. Ankietowani nie zaproponowali innych niż zamieszczone w kwestionariuszu działania i czynniki wpływające na zapewnienie bezpieczeństwa stosowania opakowań.

Ocenę ważności działań nadzorujących, możliwych do zastosowania przez przedsiębiorców z branży opakowań do żywności, przeprowadzoną przez przedstawicieli organów nadzoru zaprezentowano w tabeli 6.

Tabela 6. Ocena ważności działań nadzorujących dostawców

Lp.	Działania nadzorujące	Ocena ważności (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duża (5 pkt)	Duża (4 pkt)	Średnia (3 pkt)	Mała (2 pkt)	Bardzo mała (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	Wymaganie dokumentów potwierdzających bezpieczeństwo dostarczanych materiałów opakowaniowych i opakowań	70	15	15	0	0	0	4,6
2	Przeprowadzanie badań laboratoryjnych	65	25	5	0	0	0	4,6
3	Wymaganie posiadania wdrożonych certyfikowanych systemów zapewnienia/zarządzania bezpieczeństwem i jakością	25	35	30	0	5	0	3,8
4	Audyty prowadzone u dostawców	10	45	40	0	0	0	3,7

Źródło: badania własne.

Przedstawiciele organów kontroli za najważniejsze postępowanie nadzorujące uznali wymaganie dokumentów potwierdzających bezpieczeństwo materiałów opakowaniowych i opakowań (deklaracji zgodności). Działanie to w świetle wymagań prawnych jest obowiązkowe (zob. [Lisińska-Kuśnierz i Kawecka 2011]). Wysoko oceniono także przeprowadzanie badań laboratoryjnych materiałów opakowaniowych i opakowań. Można wnioskować, że respondenci mają świadomość, iż dokumentacja poświadczająca bezpieczeństwo materiałów opakowaniowych i opakowań powinna być wystawiana na podstawie raportów z badań laboratoryjnych potwierdzających zgodność materiałów z wymaganiami prawnymi, w szczególności dotyczących limitów dopuszczalnej migracji, zawartości metali o działaniu toksycznym itp. Nisko oceniono ważność audytów prowadzonych u dostawców oraz wdrażanie i utrzymywanie przez dostawców systemów zarządzania bezpieczeństwem i jakością.

Badani pracownicy Państwowej Inspekcji Sanitarnej poddali ocenie także przydatność systemów i standardów zarządzania bezpieczeństwem i jakością w celu zapewnienia bezpieczeństwa zapakowanej żywności. Oceny te zawiera tabela 7.

Tabela 7. Ocena przydatności systemów i standardów zapewnienia lub zarządzania bezpieczeństwem i jakością

Lp.	Systemy i standardy zarządzania bezpieczeństwem i jakością	Ocena przydatności (% wskazań)						Średnia ocen (w pkt)
		Bardzo duża (5 pkt)	Duża (4 pkt)	Średnia (3 pkt)	Miała (2 pkt)	Bardzo mała (1 pkt)	Brak (0 pkt)	
1	GMP/GHP	60	30	10	0	0	0	4,5
2	HACCP	40	45	5	0	5	0	4,2
3	BRC/IOP	20	30	25	5	5	5	3,4
4	ISO 14000	10	30	30	5	5	10	3,1
5	IFS	5	25	40	10	5	5	3,0
6	ISO 22000	5	20	50	5	5	5	3,0
7	ISO 9000	5	25	30	20	5	5	2,9

Źródło: badania własne.

Za najważniejsze uznano standardy Dobrej praktyki produkcyjnej (GMP) i Dobrej praktyki higienicznej (GHP) – uzyskały one średnią ocen 4,5 pkt. Jako system o dużej przydatności 45% respondentów wskazało system HACCP. Zastanawia fakt, że badani ocenili system zgodny z normą ISO 14000 (system zarządzania środowiskiem) jako przydatniejszy w zapewnieniu bezpieczeństwa zapa-

owanej żywności niż system zgodny z normą ISO 22000 (system zarządzania bezpieczeństwem żywności). Za standardy o średniej przydatności dla zapewnienia bezpieczeństwa uznane zostały: Globalny standard dla opakowań i materiałów opakowaniowych BRC/IOP (British Retail Consortium/Institute of Packaging) oraz Standard IFS (International Food Standard). Wyniki te mogą świadczyć o niskiej świadomości respondentów na temat wymienionych w kwestionariuszu systemów zarządzania. Tezę tę potwierdzają odpowiedzi respondentów na pytanie o obowiązek wdrażania przez przedsiębiorstwa produkujące materiały opakowaniowe i opakowania standardów i systemów zarządzania bezpieczeństwem i jakością. Obowiązkowo przedsiębiorstwa te powinny mianowicie wdrażać i stosować zasady Dobrej praktyki produkcyjnej (GMP). Odpowiedzi respondentów na to pytanie zamieszczono w tabeli 8.

Tabela 8. Odpowiedzi respondentów dotyczące obligatoryjności wdrożenia systemów i standardów w produkcji i obrocie materiałami opakowaniowymi i opakowaniami do żywności

Lp.	Systemy i standardy zapewnienia lub zarządzania bezpieczeństwem i jakością	Liczba wskazań	% wskazań
1	GMP	1	5
2	GMP, GHP	6	30
3	GMP, GHP, HACCP	6	30
4	GMP, GHP, HACCP, ISO 9000	1	5
5	GMP, GHP, HACCP, BRC/IoP	3	15
6	Brak odpowiedzi	3	15

Źródło: badania własne.

Tylko jedna osoba udzieliła prawidłowej odpowiedzi na zadane pytanie. Alarmująca jest tak duża liczba nieprawidłowych odpowiedzi wśród przedstawicieli nadzoru sanitarnego, którzy są odpowiedzialni za kontrole w przedsiębiorstwach. Respondenci najczęściej wskazywali jako systemy obowiązkowe w branży opakowań do żywności systemy zgodne z zasadami GMP i GHP. Równie często twierdzili, że zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi konieczne jest utrzymywanie w przedsiębiorstwach systemów według zasad GMP, GHP, a także systemu HACCP. Należy mieć na uwadze, że obowiązek wdrażania zasad GHP i systemu HACCP mają przedsiębiorstwa działające w branży spożywczej (produkcja żywności, gastronomia i handel żywnością), a nie przedsiębiorstwa produkujące materiały opakowaniowe i opakowania do żywności. W sumie 20% odpowiedzi dotyczyło systemów lub standardów, które są systemami dobrowolnymi, a aż 15% respondentów nie udzieliło odpowiedzi na zadane pytanie. Na tej podstawie można wnioskować, że wiedza respondentów na temat wymagań

prawnych była niewystarczająca do przeprowadzania kontroli i prowadzenia działalności doradczej oraz edukacyjnej.

4. Podsumowanie

Nadzór nad rynkiem prowadzony przez organy administracji państwowej stanowi jeden z filarów procesu zapewnienia bezpieczeństwa produktów obecnych na rynku. Rola organów nadzoru nie może ograniczać się do działań kontrolno-represyjnych. Wszystkie działające na polskim rynku organy administracji: Inspekcja Handlowa, Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, Inspekcja Weterynaryjna oraz Państwowa Inspekcja Sanitarna w określonym ustawowo zakresie powinny wykonywać także działalność edukacyjno-doradczą.

Prawidłowość przebiegu prowadzonych kontroli jest uwarunkowana poziomem kompetencji i świadomości, jakim odznaczają się pracownicy omawianych organów. Badania wykazały, że poziom wiedzy pracowników organów nadzoru nie jest zadawalający. Respondenci nie wiedzieli, jakie systemy i standardy są obowiązkowe dla przedsiębiorców branży opakowań do żywności. Również odpowiedzi na pytanie o materiały i substancje najczęściej powodujące zagrożenie bezpieczeństwa żywności nie były zgodne z najnowszymi dostępnymi danymi, których źródłem jest system RASFF. Respondenci ocenili funkcjonowanie tego systemu jako istotne w zapewnieniu bezpieczeństwa zapakowanej żywności, lecz sami nie mieli świadomości na temat możliwości wykorzystania informacji pochodzących z powiadomień, a także przygotowywania na ich podstawie planów kontroli. Niski poziom świadomości jest niepokojący również ze względu na fakt, że sami ankietowani uznali działania organów nadzoru za czynności o bardzo dużym znaczeniu dla procesu zapewnienia bezpieczeństwa zapakowanej żywności.

Badania ujawniły potrzebę prowadzenia akcji edukacyjnych wśród pracowników organów nadzoru. Konieczne jest, aby osoby odpowiedzialne za planowanie i prowadzenie kontroli na rynku opakowań do żywności posiadały wiedzę z zakresu wymagań prawnych w stosunku do materiałów wchodzących w kontakt z żywnością, a więc materiałów opakowaniowych i opakowań, jak również systemów zapewnienia ich bezpieczeństwa. Ważne jest także umożliwienie dostępu i rozpowszechnianie aktualnej wiedzy na temat istoty bezpiecznego opakowania środków spożywczych, zagrożeń, stopnia bezpieczeństwa stosowania materiałów i substancji służących do pakowywania żywności oraz działań wpływających na proces zapewnienia bezpieczeństwa zapakowanych produktów. Poprawa świadomości w tym zakresie pracowników prowadzących kontrole

pośrednio będzie mieć przełożenie na poprawę świadomości kontrolowanych przedsiębiorców i może skutkować poprawą sytuacji związanej z bezpieczeństwem zapakowanej żywności znajdującej się w obrocie handlowym.

Literatura

- Borusiewicz A. [2008], *Alerts and Notifications Concerning Packaging in RASFF* [w:] *Proceeding of the 16th IGWT Symposium: Achieving Commodity and Service Excellence in the Age of Digital Convergence*, t. 1, Suwon, Korea.
- Konsument na rynku usług gastronomicznych w świetle kontroli prowadzonych przez Inspekcję Handlową w roku 2010 [2011], Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów, Warszawa.
- Lisińska-Kuśnierz M. [2010], *Społeczne aspekty w opakowalnictwie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, Kraków.
- Lisińska-Kuśnierz M., Kawecka A. [2011], *Attitude of Food Packaging Supply Chain Stakeholders towards Packaging Safety* [w:] *Current Trends in Commodity Science. Packaging and Product Quality*, red. H. Szymusiak, N. Czaja-Jagielska, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, nr 217, Poznań.
- Stan sanitarny kraju za 2006 rok [2007], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Stan sanitarny kraju za 2007 rok [2008], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Stan sanitarny kraju za 2008 rok [2009], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Stan sanitarny kraju za 2009 rok [2010], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Stan sanitarny kraju za 2010 rok [2011], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Stan sanitarny kraju za 2011 rok [2012], Państwowa Inspekcja Sanitarna, Warszawa.
- Statut Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny [2011], http://www.pzh.gov.pl/page/fileadmin/user_upload/statut/statut_nizp_pzh.pdf (dostęp: 20.09.2013).
- Świadczenia jakości zdrowotnej. Wyroby do kontaktu z żywnością, http://www.pzh.gov.pl/page/fileadmin/user_upload/zaklady/ZBZPU/oferta/opakowania.pdf (dostęp: 20.09.2013).
- The Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) Annual Report 2010* [2011], Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- The Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) Annual Report 2011* [2012], Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Ustawa z dnia 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej, Dz.U., nr 12, poz. 49, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 15 grudnia 2000 r. o Inspekcji Handlowej, Dz.U. z 2001 r., nr 4, poz. 25, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 21 grudnia 2000 r. o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych, Dz.U. z 2001 r., nr 5, poz. 44, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów, Dz.U., nr 229, poz. 2275, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 29 stycznia 2004 r. o Inspekcji Weterynaryjnej, Dz.U., nr 33, poz. 287, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia, Dz.U. z 2006 r., nr 171, poz. 1225, z późn. zm.

An Assessment of the Importance of Hazards and Measures to Ensure the Safety of Food Packaging according to Representatives of the Sanitary Inspection in Poland

Ensuring the safety of materials that come into contact with food is based on the principle that a person who places the product on the market is responsible for its safety and ensures that the products are safe. An operating system of supervision is meant to monitor the market and should react only in the event of a threat. Safety oversight is exercised in Poland by the Packaging Trade Inspection, Quality Inspection of Agricultural and Food, and Veterinary Inspection; however, Sanitary Inspection possesses the most comprehensive competence in the safety oversight of food packaging.

The aim of the research was to evaluate the safety assessment of packaging materials and packaging done by representatives of Sanitary Inspection. The scope of the research was to evaluate the impact of various factors on the safety of packaged foods, the importance of the safety hazards of packaging materials and packaging, and assess the validity of the various activities affecting the safety associated with the use of the systems and standards of safety or quality management, conducting surveillance activities and enforcing document requirements from suppliers. The research also covered the knowledge possessed by Sanitary Inspection workers on the legal requirements for food packaging.

Keywords: food packaging, food packaging safety, safety hazards, Sanitary Inspection.

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. jełczeniem 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

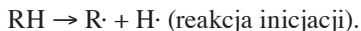
Artykuły spożywcze są grupą produktów, których jakość ma bezpośredni wpływ na zdrowie i kondycję fizyczną człowieka. Jakość tłuszczów w czasie ich przechowywania i użytkowania ulega zmianie. Całokształt przemian zachodzących w tłuszczach określany jest popularnie jełczeniem. Przemiany te mogą być spowodowane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

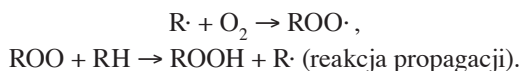
Utlenianie, czyli oksydacja, to samorzutne przyłączenie tlenu atmosferycznego przez nienasycone kwasy tłuszczowe, prowadzące do powstania wodoronadtlenków. Jest to najczęstsza forma psucia się tłuszczów [Wroniak i Łubian 2008]. Zmiana smaku i zapachu tłuszczów w wyniku tych procesów jest popularnie określana 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

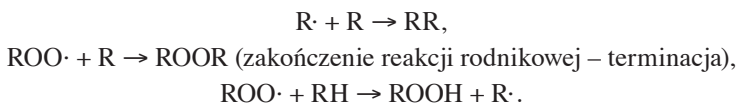
i stopniowe pochłanianie tlenu. Nie zauważa się istotnych zmian cech sensorycznych tłuszczu. Jedną z reakcji tego etapu przedstawia równanie:



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.

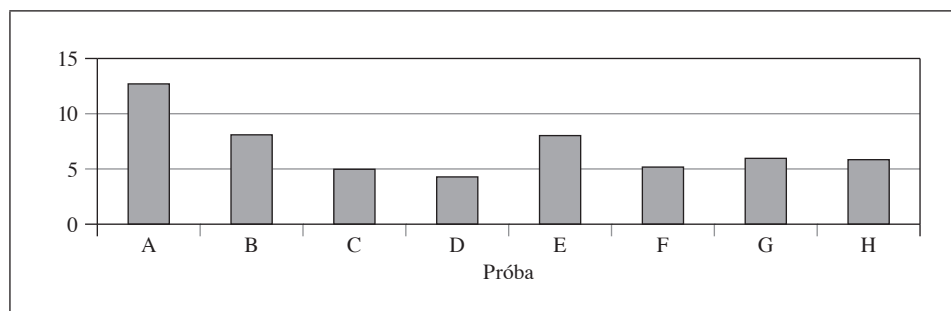
W grupie nienasyconych kwasów tłuszczowych UFA wśród poszczególnych olejów występuje silne zróżnicowanie zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA (od 19,23% dla próby E do 64,44% dla próby A) oraz polienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA (od 28,27% dla próby A do 69,68% dla próby E).

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	–

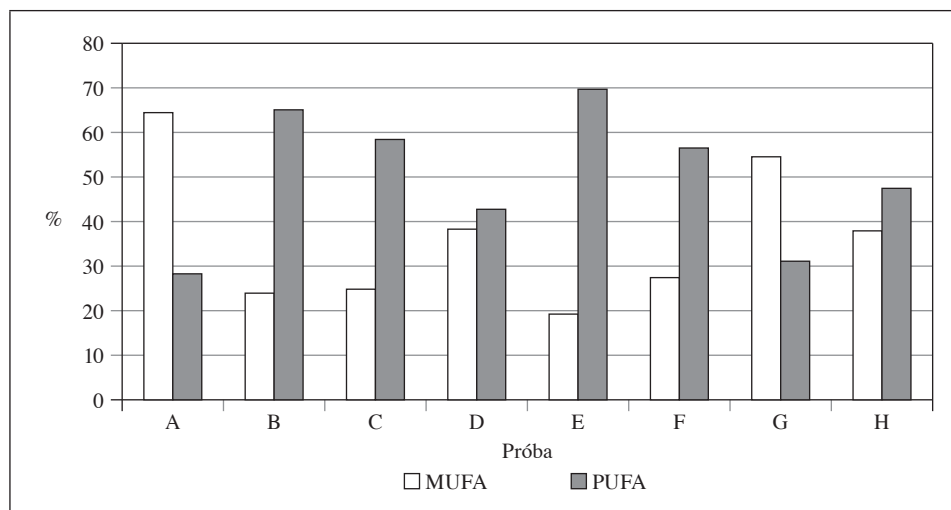
Źródło: opracowanie własne.

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%.

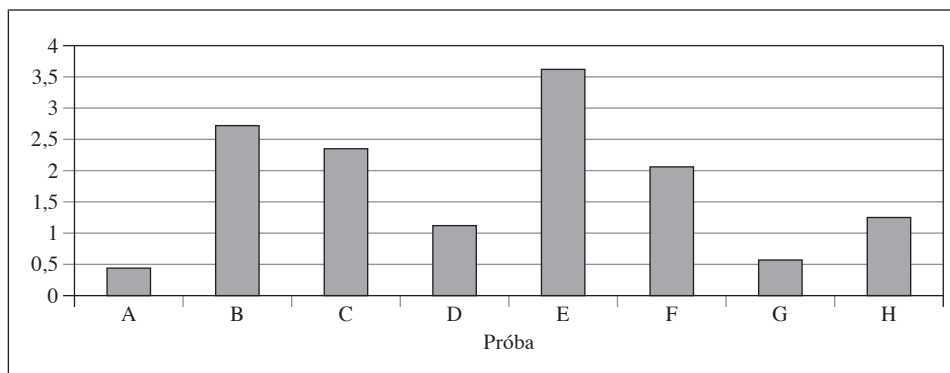
Stosunek zawartości polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA do mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA przedstawiono na rys. 3. Średni błąd względny oznaczenia kwasów w grupie PUFA wynosił 1,6%.

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:

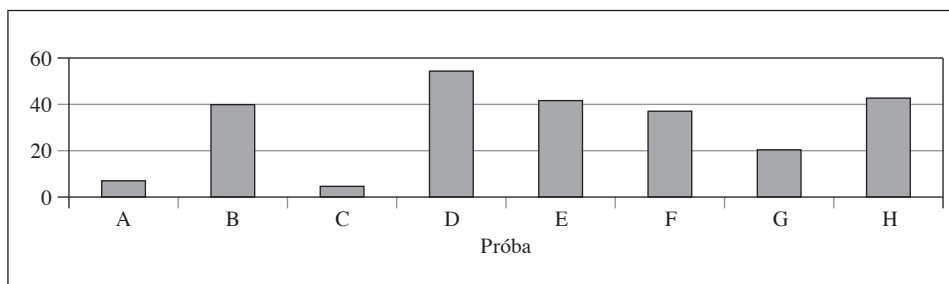
– stosunku zawartości kwasu C 18:1 (*cis*-9) do sumy izomerów C 18:3 w poszczególnych próbkach olejów (rys. 4),

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



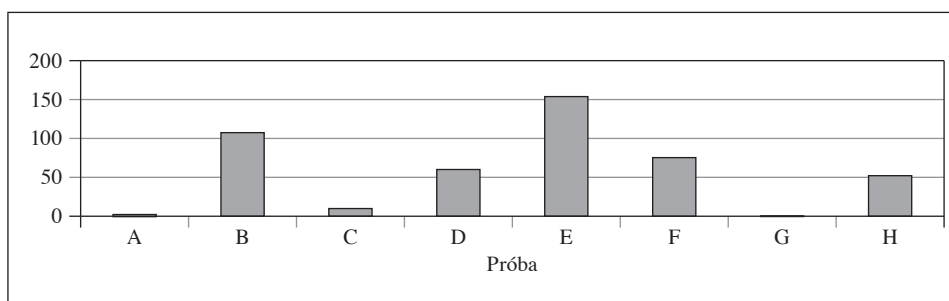
Rys. 3. Stosunek zawartości mononienasyconych kwasów tłuszczowych MUFA do polinienasyconych kwasów tłuszczowych PUFA w badanych olejach

Źródło: opracowanie własne.



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

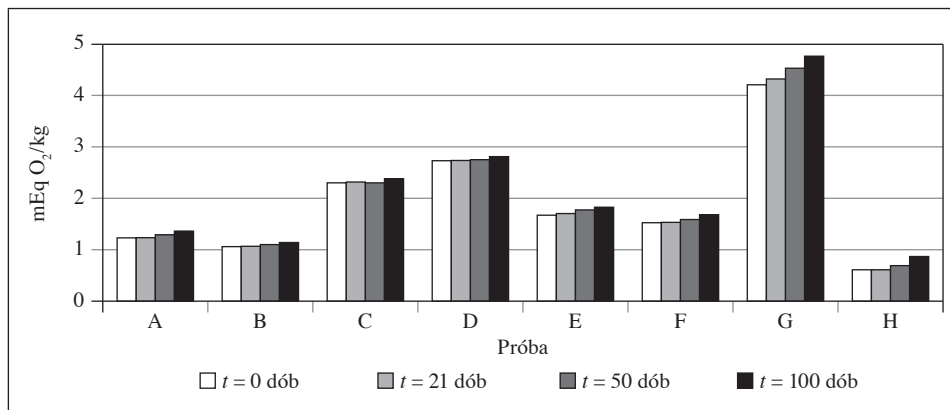
Wartości C 18:1/ Σ C 18:3 wynoszą od 4,62 dla próby C (olej sojowy) do 54,36 dla próby D (olej z pestek dyni). Wartości C 18:2/ Σ C 18:3 są silnie zróżnicowane i wynoszą od 0,37 dla próby G (olej arachidowy) do 153,80 dla próby E (olej z pestek winogron). W dwóch próbach olejów stwierdzono obecność izomerów 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°C stwierdzono, że wartości liczby kwasowej nie uległy zmianie w żadnej z prób olejów. Wartość liczby kwasowej wynosiła około 0,1 mg/g.

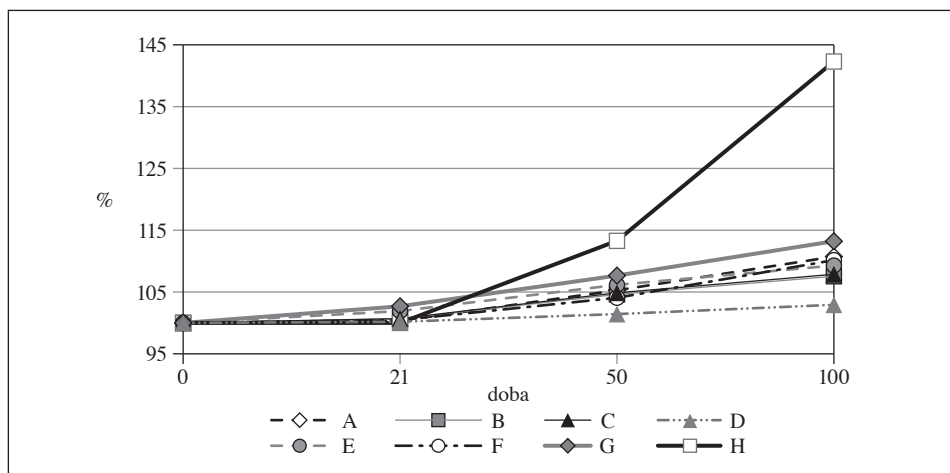
W czasie 100 dób przechowywania olejów w temperaturze 8°C wartości liczby nadtlenkowej w przypadku każdej próby ulegały zmianom. Dynamikę zmian wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O₂/kg) w czasie przechowywania olejów przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Dynamika zmian wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O₂/kg) olejów przechowywanych w temperaturze 8°C

Źródło: opracowanie własne.

Postacie funkcji opisujących zmiany wartości liczby nadtlenkowej LN (mEq O₂/kg) olejów przechowywanych w temperaturze 8°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°C bez dostępu światła, wynosi 21 dób.



Rys. 7. Postacie funkcji opisujących zmiany wartości liczby nadtlenkowej LN olejów przechowywanych w temperaturze 8°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:

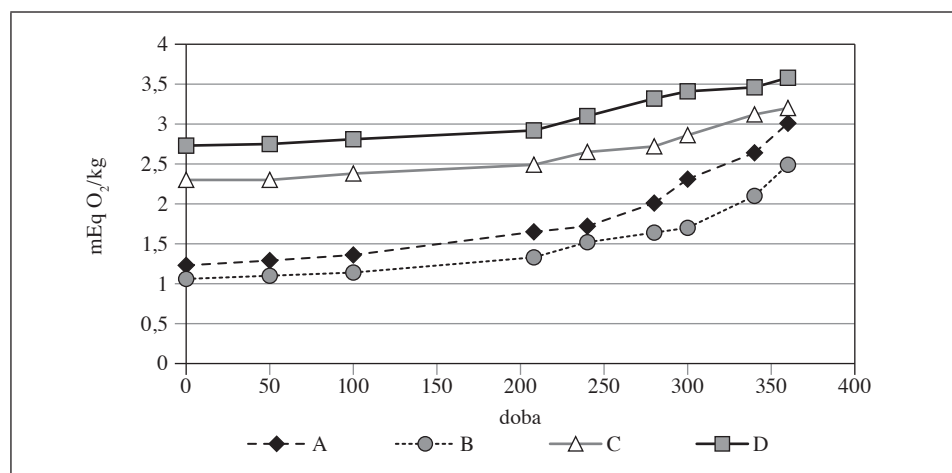
$\hat{LN}(0)$ – początkowa wartość liczby nadtlenkowej,

$\hat{LN}(t)$ – 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,

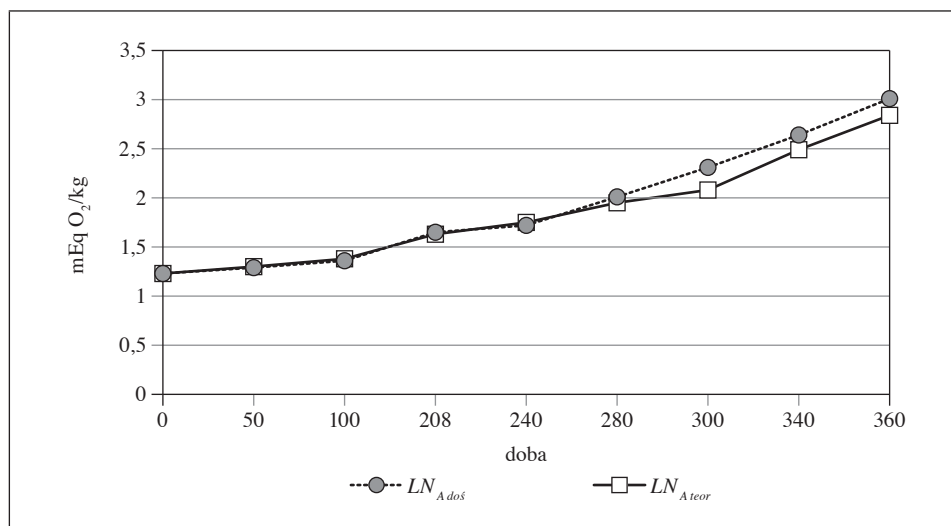
$LN(t)$ – wartość liczby nadtlenkowej w czasie t ,

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 nadtlencowej otrzymana doświadczalnie,

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

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

Wykres zmian wartości oznaczanej liczby nadtlencowej 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:

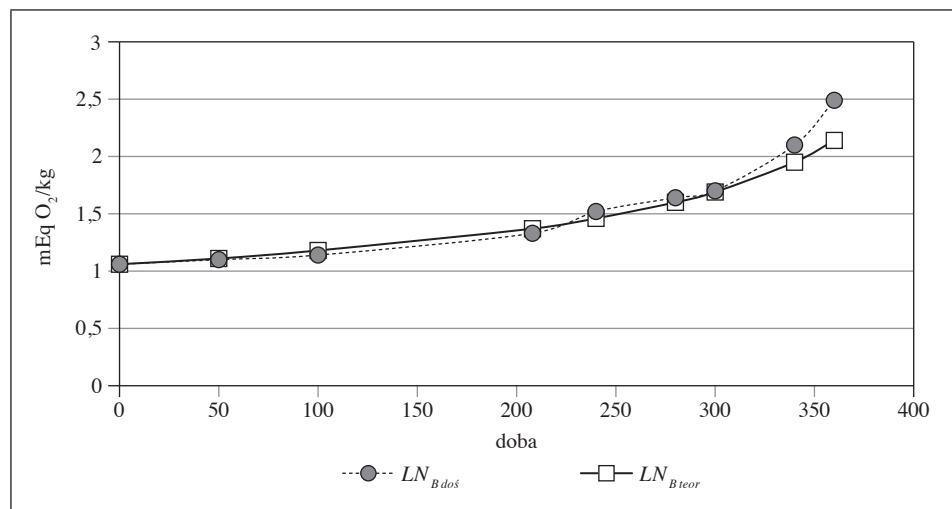
$$k_{3,5} = 0,58075 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

Funkcja opisująca przebieg wzrostu wartości liczby nadtlencowej 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 nadtlencowej 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:

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

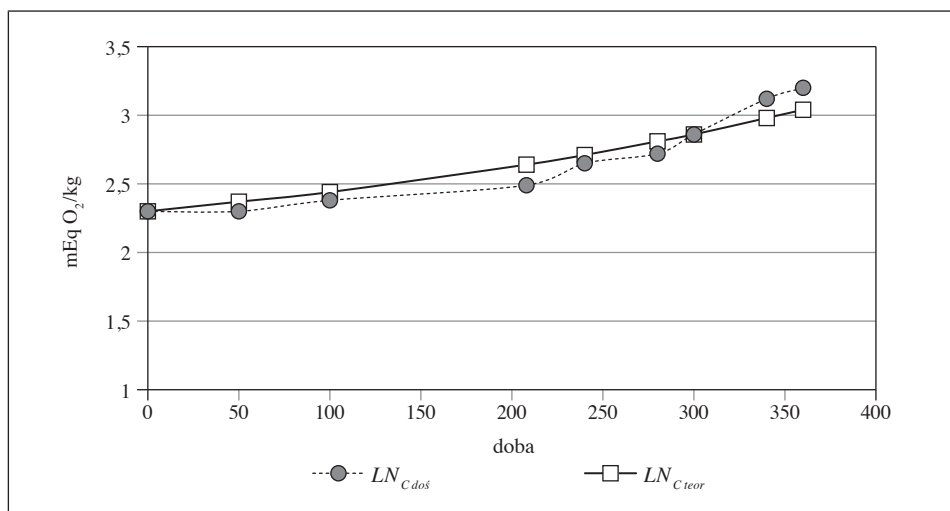
Proces zachodzący w próbie C opisywany jest z dużą dokładnością – $e_m = 2,94\%$. Stała szybkości $k_{3,5}$ wynosi:

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

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 $LN_{C\ dos}$ oraz funkcji opisowej danych doświadczalnych $LN_{C\ teor} = f(t)$ 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:

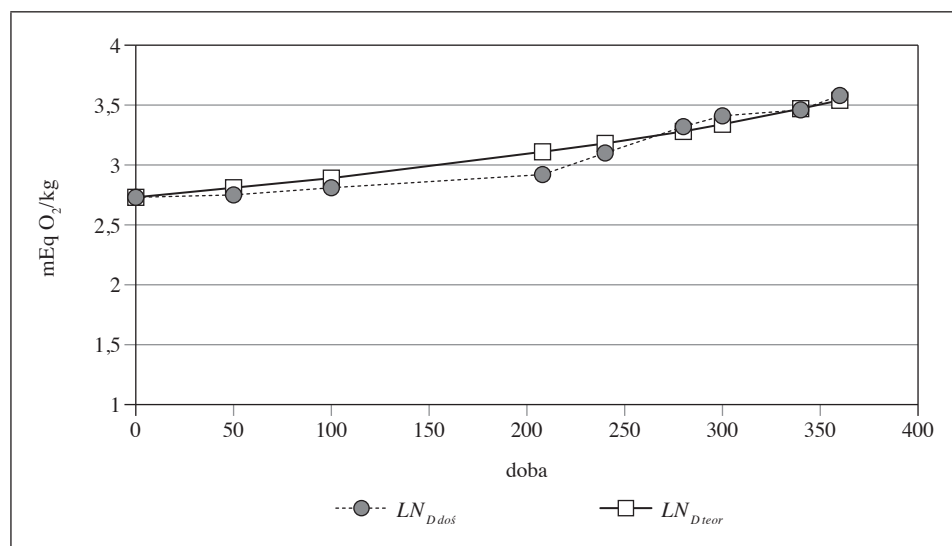
$$k_{3,5} = 0,04300 \cdot 10^{-3} \quad LN^{-2,5} \cdot d^{-1}.$$

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., Grzeškiewicz 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.

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].

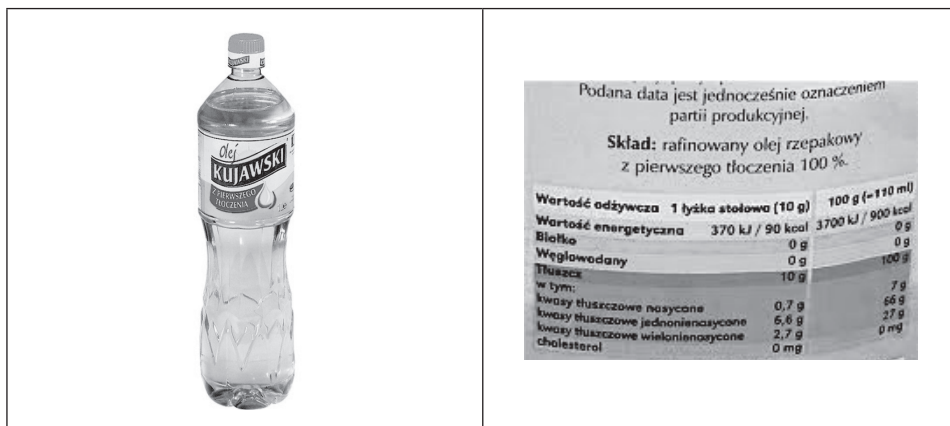
Celem prezentowanych badań była analiza zmian oksydacyjnych zachodzących w oleju „Kujawski” podczas ogrzewania mikrofalami o mocy 200–800 W.

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 tiosiarczynu (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).

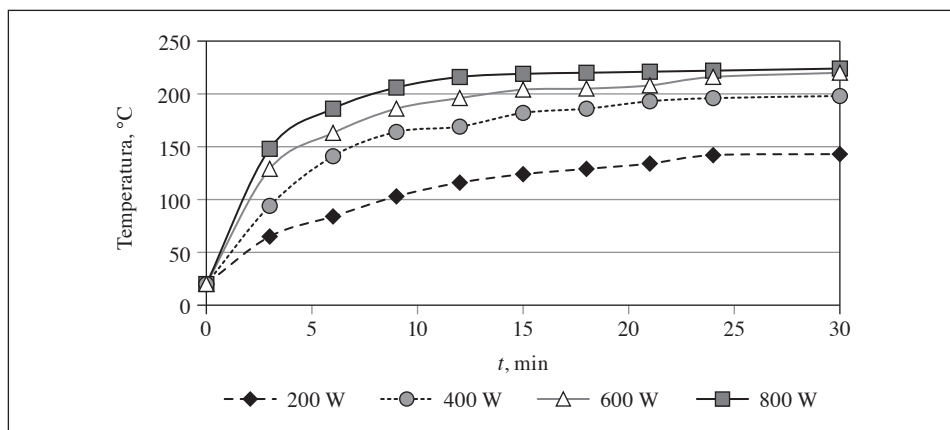
3. Analiza wyników badań

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).

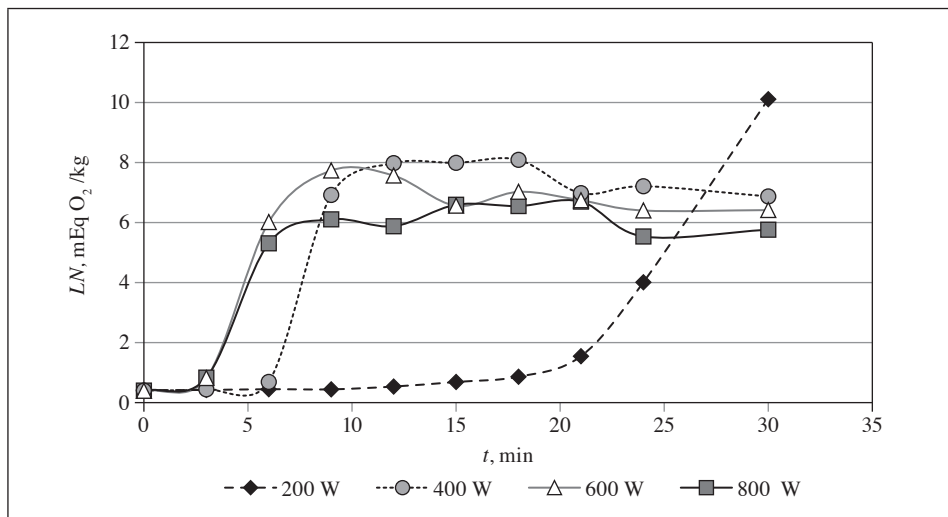


Rys. 2. Zmiany temperatury w oleju „Kujawski” w czasie ogrzewania mikrofalami o różnej mocy

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

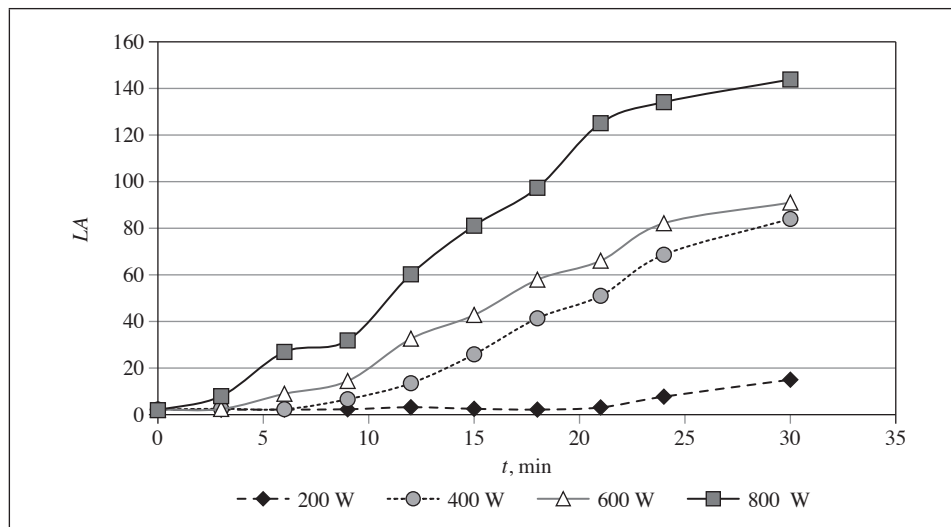
Źródło: badania własne.

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

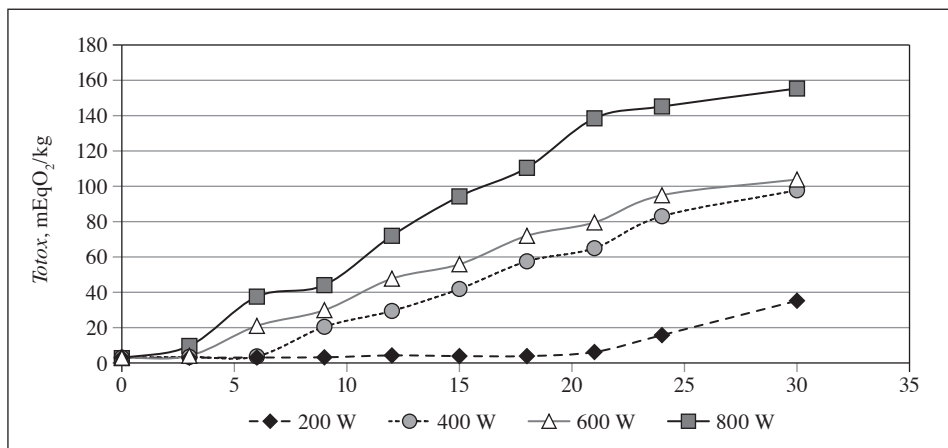
Źródło: badania własne.

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:

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

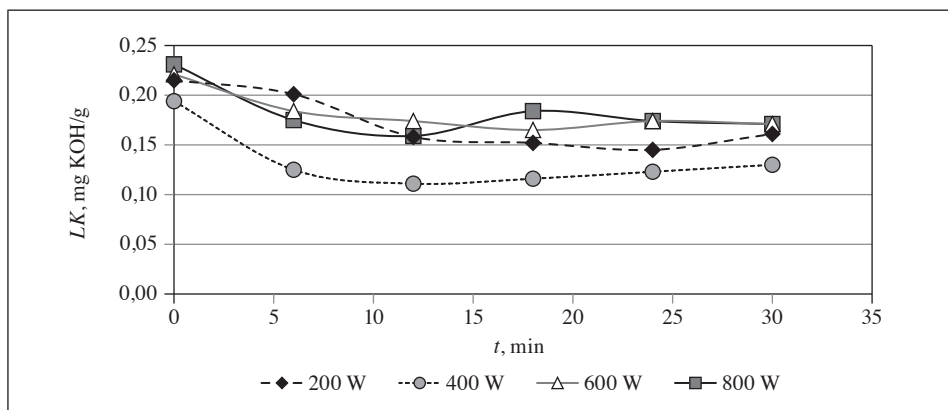
Wartości tego parametru wzrastały w czasie, podobnie jak wartości liczby anizydynowej. Charakter tych zmian był analogiczny do zmian liczby anizydynowej we wszystkich badanych olejach. W oleju ogrzewanym mikrofalami o mocy 400–800 W zmiany wartości wskaźnika Totox w czasie obrazują krzywe rosnące wypukłe. 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.

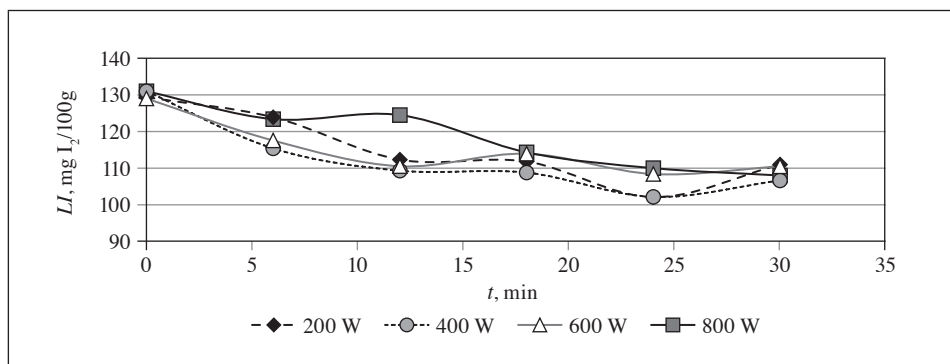


Rys. 6. Zmiany wartości liczby kwasowej w oleju „Kujawski” ogrzewanym mikrofalami o różnej mocy

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 nienasywienia 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-

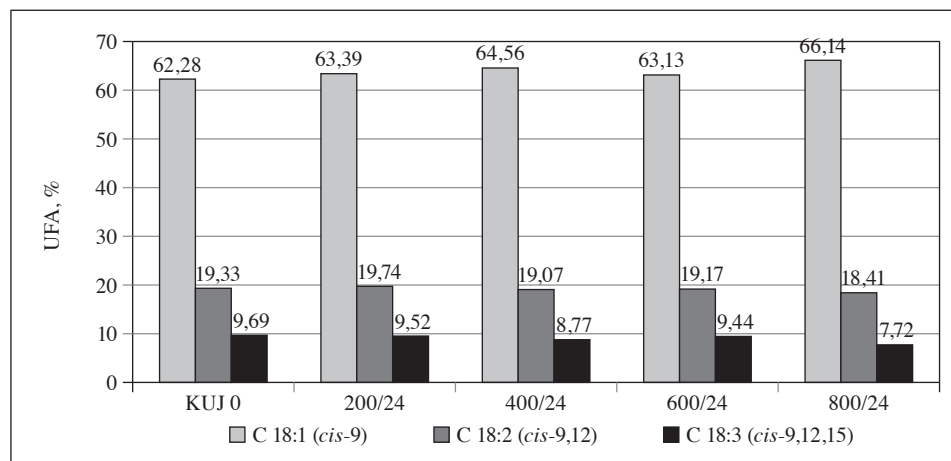
leżnie od mocy mikrofal, zmieniała się nieznacznie – o 0,1–0,2%. Zawartość kwasu palmitynowego zmniejszyła się o około 0,7–1,4% (m/m) po 24 minutach ogrzewania.

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

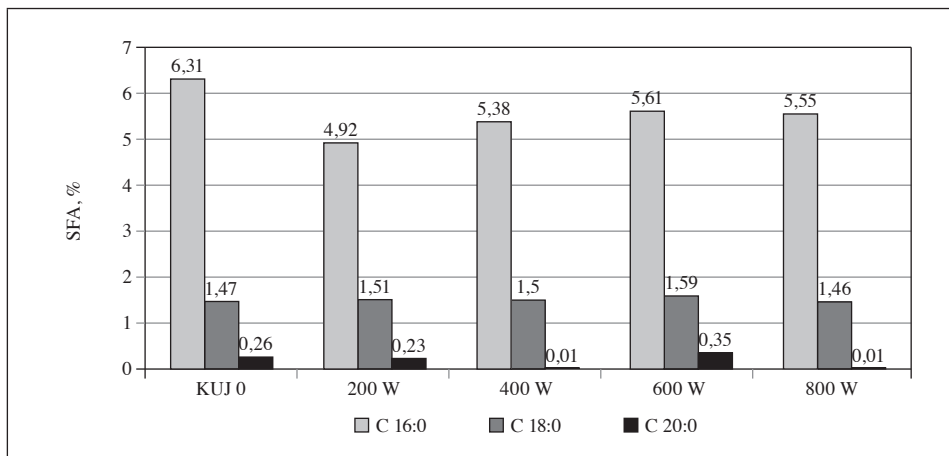
Kwasy tłuszczowe	KUJ 0	200/12	200/24	400/12	400/24	600/12	600/24	800/12	800/24
C 16:0	6,31	5,12	4,92	6,45	5,38	5,34	5,61	5,4	5,55
C 18:0	1,47	1,61	1,51	1,51	1,5	1,66	1,59	1,55	1,46
C 20:0	0,26	0,3	0,23	0,01	0,01	0,25	0,35	0,01	0,01
Σ SFA	8,04	7,03	6,66	7,97	6,89	7,25	7,55	6,96	7,02
C 16:1 (<i>cis</i> -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

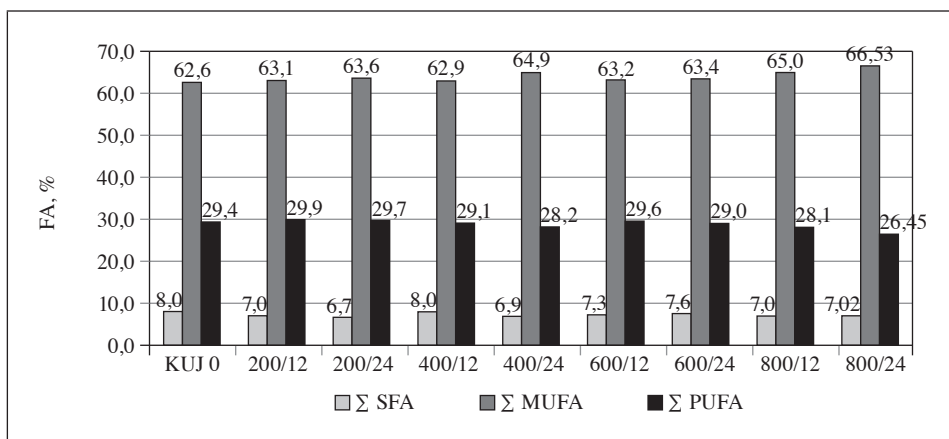
Źródło: badania własne.



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.

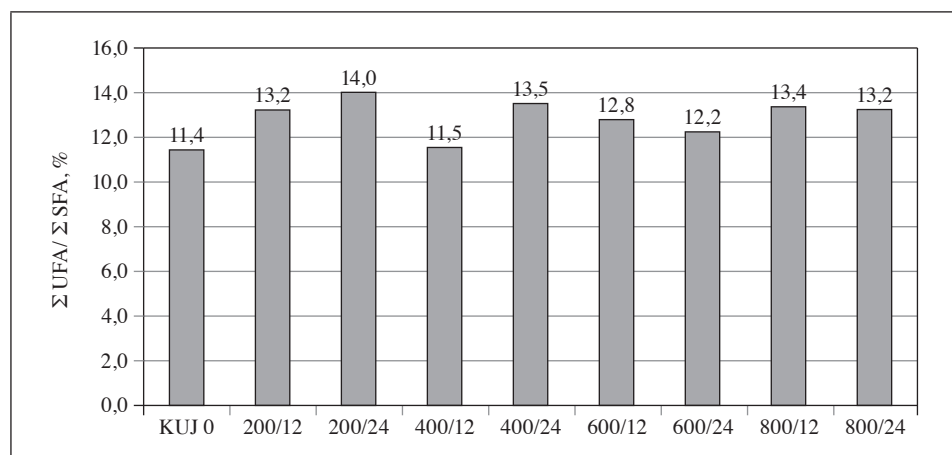


Rys. 10. Sumaryczna zawartość kwasów tłuszczowych nasyconych SFA i nienasyconych MUFA oraz PUFA

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 ogrzewanym 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 błędu 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., Grzeškiewicz 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.