

MAŁGORZATA WRONIAK, DANIELA ŁUKASIK,
MAGDALENA MASZEWSKA

PORÓWNANIE STABILNOŚCI OKSYDATYWNEJ WYBRANYCH OLEJÓW TŁOCZONYCH NA ZIMNO Z OLEJAMI RAFINOWANYMI

Streszczenie

Celem pracy było porównanie stabilności oksydacyjnej olejów: tłoczonych na zimno i rafinowanych. Zakres pracy obejmował ocenę jakości chemicznej i stabilności oksydacyjnej olejów w teście Rancimat (120°C) i termostatowym (63°C). Materiałem badawczym były oleje tłoczone na zimno: rzepakowy, sojowy, słonecznikowy i oliwa z oliwek extra virgin oraz oleje rafinowane tych samych gatunków. Oznaczono barwę spektrofotometrycznie, liczbę kwasową, liczbę nadtlenkową, liczbę anizydynową, wskaźnik Totox, liczbę jodową oraz skład kwasów tłuszczowych.

W teście Rancimat wykazano, że najdłuższym czasem indukcji charakteryzowała się oliwa z oliwek extra virgin (6,5 h), a kolejne pod tym względem były: olej rzepakowy rafinowany (4,7 h), rzepakowy tłoczony (4,5 h), sojowy rafinowany (3,8 h), sojowy tłoczony (2,7 h), oliwa rafinowana (2,5 h), słonecznikowy rafinowany (2,4 h) i tłoczony (2,2 h). Analizując oleje słonecznikowe i rzepakowe stwierdzono, że oleje: tłoczony na zimno i rafinowany nie różniły się między sobą istotnie pod względem długości czasu indukcji w teście Rancimat. Olej sojowy tłoczony na zimno i oliwa z oliwek extra virgin różniły się statystycznie istotnie od swoich rafinowanych odpowiedników pod względem czasu indukcji. Oliwa extra virgin charakteryzowała się zdecydowanie dłuższym czasem indukcji w stosunku do oliwy rafinowanej.

Na podstawie wyników testu termostatowego stwierdzono, że istnieje tendencja szybszego wzrostu pierwotnych i wtórnych produktów utleniania w olejach rafinowanych: rzepakowym, słonecznikowym i sojowym w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno. Przebieg krzywych utleniania był zbliżony w przypadku wszystkich analizowanych olejów. Jednak tempo zmian oksydacyjnych było zróżnicowane, najwolniejsze w oliwie z oliwek, a najszybsze w oleju słonecznikowym.

Słowa kluczowe: oleje tłoczone na zimno, oleje rafinowane, stabilność oksydacyjna, test Rancimat, test termostatowy, olej rzepakowy, olej słonecznikowy, olej sojowy, oliwa z oliwek

Wprowadzenie

Utlenianie jest główną przyczyną obniżania jakości tłuszczów, doprowadza do strat wartości żywieniowej i powstawania nieprzyjemnego smaku i zapachu produktów [25]. Szybkość utleniania jest uwarunkowana wieloma czynnikami m.in. składem kwasów tłuszczowych, obecnością prooksydantów i przeciwutleniaczy oraz

warunkami przechowywania (m.in. dostęp światła, dostęp tlenu, temperatura) [3, 4, 20, 21, 22, 25]. Stabilność oksydacyjna jest bardzo ważnym wskaźnikiem jakości olejów, szczególnie olejów tłoczonych na zimno, które zawierają naturalne przeciwutleniacze (m.in. karotenoidy, tokoferole, sterole, fosfolipidy, związki fenolowe), a jednocześnie substancje niepożądane działające proutleniająco (m.in. chlorofile, metale) usuwane w procesie rafinacji [5, 19].

Celem pracy było porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych rynkowych olejów tłoczonych na zimno oraz ich rafinowanych odpowiedników.

Materiał i metody badań

Materiałem badawczym były wybrane oleje różnych gatunków: oleje tłoczone na zimno (rzepakowy, słonecznikowy, sojowy), oliwa z oliwek extra virgin (Włochy), oleje rafinowane (rzepakowy, słonecznikowy i sojowy) oraz rafinowana oliwa z oliwek light taste (Hiszpania). Oleje i oliwy zakupiono w sklepach warszawskich.

Ocena jakości olejów obejmowała oznaczenie: barwy metodą spektrometryczną [12], liczby kwasowej [17], liczby nadtlenkowej [15], liczby anizydynowej [14] i wyliczenie wskaźnika TOTOX [10] oraz oznaczenie liczby jodowej [16]. Oznaczano skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej [13]. Do analizy estrów metylowych zastosowano chromatograf Shimadzu CG-17A wyposażony w kolumnę kapilarną BPX 70 (30 m x 0,22 cm x 0,25 μ m). Zastosowano temperaturę programowaną od 60–230°C. Temperatura injektora i detektora wynosiła odpowiednio 225 i 250°C. Jako gaz nośny stosowano azot.

Stabilność oksydacyjną olejów określano, wykorzystując test Rancimat [18] w aparacie Metrohm, typ 679, w temp. 120°C. Wykonywano również test termostatowy w temp. 63°C bez dostępu światła. Próbkę olejów (40 g) przechowywano w termostacie w zlewkach szklanych o pojemności 50 ml. Okresowo oznaczano w olejach liczbę nadtlenkową i anizydynową. Test prowadzony był do uzyskania liczby nadtlenkowej 100 milirównoważników aktywnego tlenu/kg i liczby anizydynowej 8. Na podstawie wyników wykreślano krzywe utleniania. Do statystycznego opracowania wyników zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji przy $\alpha=0,05$, używając do obliczeń programu Statgraphics Plus wersja 4.1.

Wyniki i dyskusja

Analizowane oleje tłoczone na zimno charakteryzowały się ciemniejszą barwą w porównaniu z olejami rafinowanymi (tab. 1). Wszystkie oleje, zarówno tłoczone na zimno, jak i rafinowane, spełniały wymagania norm pod względem wartości liczby kwasowej (LK) i nadtlenkowej (LOO) [1, 11, 24]. Oleje rafinowane miały niższe wyjściowe liczby kwasowe i nadtlenkowe w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno. Wartość liczby anizydynowej oleju słonecznikowego rafinowanego była wysoka (8,2), przekraczając tym samym wartość zalecaną w normie [11]. Liczba jodowa była najwyższa w olejach słonecznikowych, gdyż one zawierały najwięcej nienasyconych kwasów tłuszczowych, a najniższa w oliwach z oliwek. Skład kwasów

tłuszczowych w badanych olejach był typowy dla danych gatunków olejów [1]. W olejach tłoczonych na zimno nie wykryto izomerów trans kwasów tłuszczowych, w odróżnieniu od olejów rafinowanych, gdzie było ich od 0,1 do 0,6%.

Zaobserwowano, że szybkość utleniania tłuszczów była uwarunkowana w dużej mierze składem kwasów tłuszczowych (tab. 1). Najmniej wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, które są najbardziej podatne na utlenianie, zawierała oliwa z oliwek. Najwięcej tych kwasów zawierały oleje słonecznikowe i sojowe, charakteryzujące się najkrótszym czasem indukcji. Test Rancimat wykazał, że najdłuższym czasem indukcji charakteryzowała się oliwa z oliwek extra virgin (6,5 h), a kolejne pod tym względem były: olej rzepakowy rafinowany (4,7 h), rzepakowy tłoczony (4,5 h), sojowy rafinowany (3,8 h), sojowy tłoczony (2,7 h), oliwa rafinowana (2,5 h), słonecznikowy rafinowany (2,4 h) i tłoczony (2,2 h). Czas indukcji w teście Rancimat analizowanych olejów był zbliżony do prezentowanych w literaturze [2, 5, 7, 9].

W teście Rancimat wykazano, że stabilność oksydacyjna olejów rafinowanych była wyższa niż tłoczonych na zimno, z wyjątkiem oliwy z oliwek. Rafinowany olej rzepakowy miał dłuższy czas indukcji od oleju tłoczonego o 5%, słonecznikowy rafinowany o 9%, a sojowy rafinowany o 27%. Analizując oleje słonecznikowe i rzepakowe stwierdzono, że oleje tłoczone na zimno i rafinowane nie różniły się między sobą statystycznie istotnie. Natomiast w przypadku olejów sojowych stwierdzono różnice statystycznie istotne. Dłuższy czas indukcji w olejach rafinowanych najprawdopodobniej był spowodowany usunięciem składników proutleniających w procesie rafinacji [19]. Wyraźną różnicę pod względem stabilności zaobserwowano w przypadku oliwy extra virgin i rafinowanej. Oliwa extra virgin wykazywała zdecydowanie dłuższy czas indukcji niż oliwa rafinowana. Oliwy charakteryzują się wysoką stabilnością oksydacyjną, między innymi dzięki wysokiej zawartości naturalnych przeciwutleniaczy, takich jak związki fenolowe, tokoferole i skwalen [5, 23], które są częściowo usuwane w procesie rafinacji. Jednakże Ziemiański i Budzyńska-Topolowska [25] uważają, że oleje rafinowane utleniają się szybciej, gdyż podczas rafinacji usuwane są naturalne przeciwutleniacze, co jednak w teście Rancimat nie znalazło potwierdzenia, z wyjątkiem oliwy z oliwek.

Inny wynik uzyskano w teście termostatowym, porównując oleje tłoczone na zimno z olejami rafinowanymi. Przebieg krzywych utleniania wszystkich analizowanych olejów, z wyjątkiem oliwy z oliwek, w teście termostatowym był zbliżony (rys. 1). Jednak biorąc pod uwagę przyrost pierwotnych produktów utleniania zaobserwowano, że oleje rafinowane do piątego dnia testu utleniały się dużo wolniej

Charakterystyka olejów.

Profile of the oils.

Oznaczone parametry Parameters determined	Oleje / Oils							
	rzepakowy rapeseed		słonecznikowy sunflower		sojowy soybean		oliwa z oliwek olive oil	
	tłoczony cold pressed	rafinowany fully refined	tłoczony cold pressed	rafinowany fully refined	tłoczony cold pressed	rafinowany fully refined	extra virgin	light
Barwa ogółem Total colour 1000 (A442+A668)	1229 ^h	21 ^b	237 ^f	27 ^c	222 ^c	19 ^a	308 ^g	91 ^d
A λ442	0,923	0,018	0,108	0,02	0,19	0,015	0,131	0,031
A λ668	0,306	0,003	0,129	0,007	0,032	0,004	0,177	0,06
Liczba kwasowa Acid value [mgKOH/g]	1,3 ^f	0,2 ^{ab}	2,6 ^h	0,1 ^a	1,8 ^g	0,7 ^d	0,8 ^e	0,5 ^c
Liczba nadtlenkowa Peroxide value [meq O ₂ /kg]	5,1 ^e	1,8 ^b	7,4 ^f	2,3 ^c	4,0 ^d	1,3 ^a	16,8 ^h	9,1 ^g
Liczba anizydynowa Anisidine value	1,4 ^{ab}	1,2 ^a	1,8 ^c	8,2 ^g	2,1 ^d	1,9 ^d	5,6 ^f	4,1 ^e
Totox index [2 LOO+LA]	11,6 ^d	4,8 ^b	16,6 ^f	12,8 ^e	10,2 ^c	4,6 ^a	39,2 ^h	22,4 ^g
Liczba jodowa Iodine value [g jodu/100g]	102,7 ^c	111,7 ^d	142,3 ^b	138,4 ^g	123,6 ^f	118,3 ^e	82,6 ^b	72,9 ^a
Wybrane kwasy tłuszczowe Selected fatty acids [%]								
16:0	4,5	3,9	8,3	6,2	7,9	5,6	11,3	9,9
18:0	1,8	1,9	1,8	3,5	3,3	4,8	2,9	3,2
18:1	65,5	67,9	26,5	23,2	23,8	26,0	78,7	79,6
18:2	17,2	15,1	57,7	65,3	60,4	51,9	4,7	5,8
18:3	6,9	6,1	1,4	0,2	1,2	5,7	0,8	0,3
Σ trans	0	0,35	0	0,3	0	0,6	0	0,15
Test Rancimat Czas indukcji Induction time [h]	4,5 ^e	4,7 ^e	2,2 ^a	2,4 ^{ab}	2,7 ^c	3,8 ^d	6,5 ^f	2,5 ^{bc}

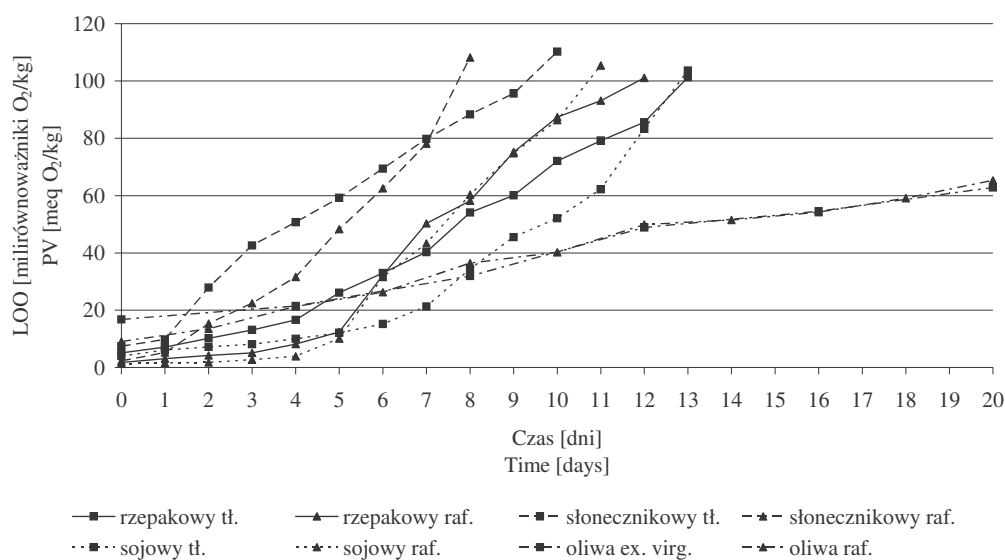
Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c - wartości w wierszach oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha=0,05$ /
a, b, c - the values in the lines that are denoted by the same letter do not statistically significantly differ at $\alpha=0.05$.

od olejów tłoczonych, po czym ich liczba nadtlenkowa zaczęła gwałtownie rosnąć i osiągała pod koniec testu wyższe wartości niż w olejach tłoczonych na zimno. Wyniki uzyskane w przypadku olejów rzepakowych odbiegały od uzyskanych przez Krygiera i wsp. [6], którzy po 10 dniach testu w temp 63°C uzyskali w oleju rzepakowym

rafinowanym liczbę nadtlenkową 50, a w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno 70 milirównoważników aktywnego tlenu/kg.

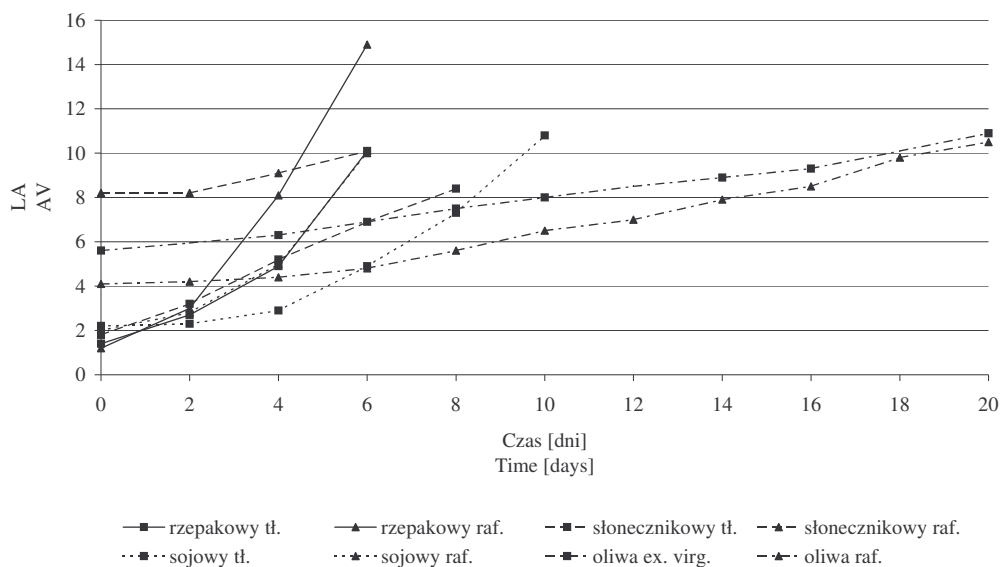
Najbardziej stabilna w teście termostatowym okazała się oliwa z oliwek, następnie olej rzepakowy, sojowy, a najmniej stabilny był olej słonecznikowy, podobnie jak w teście Rancimat. Tempo zmian oksydacyjnych w oliwie z oliwek było znacznie wolniejsze w porównaniu z pozostałymi analizowanymi olejami i zbliżone w oliwie extra virgin i rafinowanej. Przebieg krzywych utleniania w teście termostatowym oliw z oliwek i olejów rzepakowych był podobny do prezentowanych w pracy Koski i wsp. [5].



Rys. 1. Zmiany liczby nadtlenkowej (LOO) olejów w teście termostatowym.

Fig 1. Changes of peroxide value (PV) in Schaal Oven test.

Analizując zmiany liczby anizydynowej, czyli przyrost wtórnych produktów utlenienia w teście termostatowym (rys. 2), również stwierdzono, że oleje rafinowane pod koniec testu charakteryzowały się dużo wyższą wartością liczby anizydynowej niż oleje tłoczone na zimno, z wyjątkiem oliwy z oliwek. Różnice prawdopodobnie były spowodowane procesem rafinacji, który sprzyja powstawaniu wtórnych produktów utlenienia [8]. Oleje tłoczone na zimno wyróżniają się znacznie niższą liczbą anizydynową, ponieważ nie stosuje się wysokiej temperatury w procesie ich otrzymywania.



Rys. 2. Zmiany liczby anizydynowej (LA) olejów w teście termostatowym.

Fig. 2. Changes in the anisidine value (AV) according to the Schaal oven test.

Na podstawie przeprowadzonych przyspieszonych testów Rancimat i termostatowego nie można jednoznacznie stwierdzić różnicy w stabilności oksydacyjnej olejów tłoczonych na zimno i rafinowanych. Celowe wydaje się więc kontynuowanie podjętych badań.

Wnioski

1. W przypadku olejów słonecznikowych i rzepakowych oleje: tłoczony na zimno i rafinowany nie różniły się między sobą statystycznie istotnie pod względem stabilności w teście Rancimat. Olej sojowy tłoczony na zimno i oliwa z oliwek extra virgin różniły się od olejów rafinowanych statystycznie istotnie. Najdłuższym czasem indukcji charakteryzowała się oliwa z oliwek extra virgin, a kolejne pod tym względem były: olej rzepakowy rafinowany, rzepakowy tłoczony, sojowy rafinowany, sojowy tłoczony, oliwa rafinowana, olej słonecznikowy rafinowany i tłoczony.
2. W olejach rafinowanych rzepakowym, słonecznikowym i sojowym zaobserwowano tendencję szybszego wzrostu pierwotnych i wtórnych produktów utleniania w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno. Przebieg krzywych utleniania w teście termostatowym, podobnie jak w teście Rancimat, był zbliżony w analizowanych olejach, z wyjątkiem oliwy z oliwek, jednak tempo zmian oksydacyjnych było zróżnicowane, najwolniejsze w oliwie z oliwek, a najszybsze w oleju słonecznikowym.

Literatura

- [1] Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO Food Standards Programme 24 Session, Geneva, Switzerland, 2-7. 2001, Report of 17th session of the codex committee on Fats and Oils, London, United Kingdom 19-23 February 2001, pp. 27, 28, 29, 34, 35.
- [2] De Panfilis F., Toschi G.T., Lercker G.: Quality control for cold - pressed oils. *INFORM*, 1998, **9**, 212-221.
- [3] Drozdowski B.: Lipidy. Rozdz. 7 W: Chemiczne i funkcjonalne składniki żywności - pod red. Z. Sikorskiego. WNT. Warszawa 1994, s. 167-233.
- [4] Gogolewski M., Nogala Kałucka M., Kupczyk B.: Wpływ warunków przechowywania olejów na trwałość i przydatność konsumpcyjną. *Roczniki AR w Poznaniu*, 1993, CCXLVIII, 1-15.
- [5] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, **214**, 294-298.
- [6] Krygier K., Domian K., Drąka D.: Porównanie jakości i trwałości olejów rzepakowych: tłoczonego na zimno i na gorąco oraz rafinowanego. *Rośliny Oleiste*, 1995, **16**, 301-306.
- [7] Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grzeškiewicz S., Obiedziński M.: Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, 573-582.
- [8] Makareviciene V., Janulis P.: Analiza jakości olejów jadalnych oraz obowiązkowe wymagania. *Tłuszcze Jadalne*, 1999, **34**, 1-2, 15-31.
- [9] Matuszewska M., Wroniak M., Obiedziński M. W., Krygier K.: Charakterystyka wybranych rynkowych oliw z oliwek pod względem jakości w świetle praw Unii Europejskiej i Polski. *Tłuszcze Jadalne*, 2000, **35**, 3-4, 77-90.
- [10] PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
- [11] PN-A-86908:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Rafinowane oleje roślinne.
- [12] PN-A-86934:1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczenie barwy.
- [13] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [14] PN-EN ISO 6885:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [15] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [16] PN-ISO 3961:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby jodowej.
- [17] PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [18] PN-ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydatywnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [19] Sionek B.: Oleje tłoczone na zimno. *Roczniki PZH*, 1997, **48**, 3, 283- 294.
- [20] Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 42-61.
- [21] Tańska M., Rotkiewicz D.: Stopień przemiany lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 3-4, 147-155.
- [22] Velasco J., Andersen M. L., Skibsted L. H.: Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chem.*, 2004, **85**, 623-632.
- [23] Velasco J., Dobarganes C.: Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 9-10, 661-676.
- [24] ZN-94/SGO-01. Tłuszcze roślinne jadalne. Oleje tłoczone na zimno.
- [25] Ziemiański S., Budzyńska- Topolowska J.: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. PWN. Warszawa 1991, s. 171-173.

COMPARISON OF THE OXIDATIVE STABILITY OF SOME SELECTED COLD-PRESSED AND FULLY REFINED OILS

S u m m a r y

The objective of this paper was to evaluate the oxidative stability of some selected, cold-pressed and fully refined oils. The scope of the paper comprised the evaluation of chemical quality and oxidative stability of oils on the basis of the Rancimat (120⁰C) and thermostatic (63⁰C) test results. The material investigated included cold-pressed oils: rapeseed, sunflower, soybean, and extra-virgin olive oil, as well as fully refined oils of the same kind. There were determined: colour using a spectro-photometric technique, acid value, peroxide value, anisidine value, Totox indicator, iodine value, and the composition of fatty acids.

On the basis of the Rancimat test results, it was evidenced that the extra-virgin olive oil had the longest induction time (6.5 h). With regard to this parameter, the determined sequence of oils investigated was as follows: fully refined rapeseed oil (4,7 h), cold-pressed rapeseed oil (4.5 h), fully refined soybean oil (3.8 h), cold-pressed soybean oil (2.7 h), refined olive oil (2.5 h), fully refined (2.4 h) and cold-pressed sunflower oil (2.2 h). The analysis of the sunflower and rapeseed oils showed that the cold-pressed and fully refined oils of these two kinds did not statistically significantly differ from each other in the induction time determined by the Rancimat test. The extra virgin olive oil was characterized by a definitely longer induction time compared to the refined olive oil.

On the basis of the of Schaal oven test results, it was noted that in the fully refined rapeseed, sunflower, and soybean oils, their primary and secondary oxidation products tended to quicker increase their contents compared to the cold pressed oils. The course of the oxidation curves was similar in all the oils examined. However, the rate of oxidation changes was diversified: it was the lowest in the olive oil and the highest in the sunflower oil.

Key words: cold pressed oils, refined oils, oxidative stability, Rancimat test, Schaal oven test, rapeseed oil, soybean oil, sunflower oil, olive oil ☒