

MAŁGORZATA WRONIAK, AGNIESZKA RĘKAS, ILONA PIEKARNIAK

## WPLYW RODZAJU OPAKOWANIA I WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA WYBRANE CECHY JAKOŚCI OLEJU RZEPAKOWEGO TŁOCZONEGO NA ZIMNO

### Streszczenie

W pracy określono wpływ rodzaju opakowania i warunków przechowywania na wybrane cechy jakościowe oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. Zakres pracy obejmował tłoczenie olejów w prasie ślimakowej Farnet z nasion rzepaku odmiany 'Monolit', oczyszczanie olejów przez naturalną sedimentację i dekantację oraz analizę jakości wytłoczonych świeżych i przechowywanych olejów w różnych warunkach i opakowaniach (w szklanych brązowych i PET), przez 12 miesięcy. W olejach oznaczono: stopień hydrolizy, pierwotny i wtórny stopień utlenienia lipidów i stabilność oksydacyjną w teście Rancimat w temp. 120 °C oraz stopień akceptacji konsumenckiej i ocenę sensoryczną metodą profilowania.

Potwierdzono, że warunki przechowywania w istotny sposób wpływają na tempo zmian oksydacyjnych w olejach tłoczonych na zimno. Dostęp tlenu i przechowywanie oleju rzepakowego przez 12 miesięcy w temp. około 20 °C powoduje intensywny wzrost poziomu nadtlenczków (LOO) z 2,9 do 28 - 30 meq O<sub>2</sub>/kg, aldehydów (LAn) – z 0,6 do 1,2 ÷ 1,4, skrócenie czasu indukcji z 3,6 do 2,5 h, pojawienie się atrybutu zjełczałego już pomiędzy 2. a 3. miesiącem użytkowania oleju (przy LOO 9 ÷ 11 meq O<sub>2</sub>/kg, a LAn 0,8 ÷ 0,9). Olej przechowywany w butelkach nieotwieranych, w temp. 20 °C utleniał się wolniej niż olej w butelkach z okresowym dostępem tlenu, natomiast najwolniej zmiany zachodziły w warunkach chłodniczych. Stwierdzono, że opakowania nieotwierane o barwie brązowej, zarówno szklane, jak i PET, gwarantują porównywalne zachowanie dobrych właściwości chemicznych (LOO 5 ÷ 8 meq O<sub>2</sub>/kg, LAn 0,7 ÷ 0,8), czasu indukcji i cech sensorycznych oleju do końca rocznego okresu przechowywania. Nie wykazano różnicy jakości oleju przechowywanego z dostępem i bez dostępu światła w zastosowanych brązowych opakowaniach.

**Słowa kluczowe:** tłoczenie na zimno, olej rzepakowy, opakowanie, przechowywanie, jakość

## Wprowadzenie

Niepożądane zmiany cech jakościowych olejów w trakcie przechowywania wynikają z zachodzących procesów hydrolitycznych, przede wszystkim oksydacyjnych. W olejach rafinowanych największe znaczenie ma utlenianie chemiczne, natomiast w przypadku olejów tłoczonych na zimno oraz przy przechowywaniu surowców oleistych również hydroliza i utlenianie o charakterze biochemicznym [6, 20]. Utlenianie obniża jakość i wartość żywieniową tłuszczów, doprowadza do nieprzyjemnego zapachu i smaku. Z wodoronadtlenków – pierwotnych produktów utleniania powstaje szereg wtórnych: substancje lotne, jak i nielotne, nasycone i nienasycone, aldehydy, ketony, węglowodory, estry, alkohole. Produkty utleniania mogą reagować między sobą i z innymi składnikami nielipidowymi żywności, tworząc liczne związki toksyczne. Podatność olejów na utlenianie zależy od składu ich kwasów tłuszczowych, w przypadku olejów tłoczonych na zimno, również od obecności naturalnych związków o właściwościach przeciwutleniających (związki fenolowe, tokoferole, sterole, fosfolipidy, karotenoidy) i proutleniających (jony metali, pochodne chlorofili, mono- i diacyloglicerole czy produkty hydrolizy i utleniania) [6, 7]. Z czynników zewnętrznych na szybkość utleniania wpływ mają: dostęp tlenu, promieniowanie rozproszone, temperatura i czas przechowywania, przy czym światło jest czynnikiem występującym głównie w warunkach handlowych [6, 18, 25, 28]. Stabilność oksydacyjna olejów to odporność na utlenianie w trakcie procesów wydobywania, oczyszczania, pakowania i przechowywania. Jest bardzo istotnym wskaźnikiem jakości i trwałości przechowywalniczej olejów jadalnych, szczególnie tych tłoczonych na zimno [6, 7, 16, 17, 31, 33].

Zaobserwowano, że w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno utlenianie zachodzi wolniej niż w oleju rafinowanym, ponieważ wodoronadtlenki tworzą się wolniej [20, 32]. Porównując stabilność oksydacyjną różnych olejów, stwierdzono tendencję do szybszego wzrostu pierwotnych (LOO) i wtórnych (LAn) produktów utleniania w olejach rafinowanych w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno. Jednak to oleje rafinowane z nasion wykazują wyższą stabilność oksydacyjną [16, 17, 32, 33]. Jest to spowodowane niższym wyjściowym stopniem utlenienia, usunięciem w procesie rafinacji potencjalnych proutleniaczy. Teoretycznie oleje tłoczone na zimno z nasion mogą mieć wyższą stabilność, gdy otrzymane są z wysokiej jakości surowca. Nieodpowiednie zabezpieczenie oleju po produkcji, napowietrzenie w czasie rozlewu, niezastosowanie barierowego opakowania czy zamknięcia, a szczególnie zaniedbanie zalecanych warunków przechowywania, dystrybucji i sprzedaży może zaprzepaścić wszystkie wcześniejsze zabiegi [10, 11, 16, 17, 27].

Ochrona przed światłem jest bardzo istotna, gdyż zapoczątkowane pod wpływem promieni świetlnych fotoutlenianie może zachodzić dalej w ciemności w wyniku autooksydacji [6]. Dlatego bardzo ważny jest rodzaj użytego opakowania. Najlepiej, by nie przepuszczało ono światła i tlenu, jak np. puszki metalowe, kartony z laminatów [18].

Odpowiednie są również butelki z ciemnego szkła [99]. Przechowując olej w butelce PET, należy obniżyć temperaturę przechowywania w stosunku do stosowanej w przypadku szkła, jako materiału opakowaniowego [14, 15, 29]. Opakowania PET są tanie i powszechnie używane, ale charakteryzują się brakiem pełnej barierowości dla tlenu, który przenikając przez ścianki może przyczyniać się do szybszego utleniania produktu [30].

Wykazano, że zawartość tlenu rozpuszczonego w oleju przed butelkowaniem jest głównym czynnikiem obniżającym jego końcową jakość [10, 27]. Nasycanie oleju tlenem ma miejsce w trakcie procesu wydobywania, filtrowania i nalewania do butelek, a także przepompowywania, transportu luzem w kontenerach, cysternach. Tlen rozpuszczony w oleju może spowodować jego utlenienie w ciemności do  $LOO = 10 \text{ meq O}_2/\text{kg}$  [10]). Np. 0,5-litrowa butelka oliwy w temp.  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  może zawierać nawet 18 mg rozpuszczonego tlenu. Przy takim poziomie zawartości tlenu w oleju jego ilość przechodząca przez ścianki z tworzywa PET jest nieistotna (3 mg w ciągu pół roku do butelki o poj. 0,5 l) [11]. Na podstawie analizy wyników licznych badań dotyczących warunków przechowywania oliwy *extra virgin* nie można jednoznacznie stwierdzić, że opakowania szklane mają przewagę nad tymi z tworzywa sztucznego PET, ponieważ oba tworzą podobną ochronę [4, 12, 13, 18, 25, 27]. W większości prac porównuje się opakowania szklane barwne z popularnymi bezbarwnymi butelkami PET. Przy takim zestawieniu zawsze korzystniej oceniane jest opakowanie szklane. Często również ocenia się zmiany w olejach rynkowych, różnego pochodzenia, o różnym wyjściowym stopniu utlenienia, nienadające się już do prowadzenia badań przechowalniczych [25].

Celem pracy było określenie wpływu opakowania o barwie brązowej (szklanego i PET) i warunków przechowywania (temp. 20 i 4  $^\circ\text{C}$ , brak i dostęp światła, okresowy dostęp tlenu) na wybrane cechy jakościowe, w tym cechy sensoryczne i stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. Zakres pracy obejmował ocenę niepożądanych zmian w ciągu 12 miesięcy przechowywania olejów w rzeczywistych warunkach, stosowanych przez dystrybutorów w handlu detalicznym i konsumentów w domu.

### **Materiał i metody badań**

Materiałem do badań były nasiona rzepaku ozimego odmiany 'Monolit' (Hodowla Roślin Strzelce, grupa IHAR) pochodzące ze zbiorów z 2012 r. Nasiona przechowywano w wielowarstwowych workach papierowych, w pomieszczeniu o temp.  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nasiona były zdrowe i nieuszkodzone. Porcje nasion ( $1,5 \div 2 \text{ kg}$ ) w dwóch seriach tłoczono na zimno w prasie ślimakowej z wykorzystaniem dyszy o średnicy 6 mm. Temperatura oleju wypływającego z prasy wahała się w granicach  $38 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

olej zbierano i poddawano naturalnej sedymentacji (3 dni) w warunkach chłodniczych oraz dekantacji. Następnie olej rozlewano do dwóch rodzajów opakowań:

- szklanych (butelki farmaceutyczne o barwie brązowej i poj. 500 cm<sup>3</sup>), które zamykano nakrętką z polietylenu, dodatkowo korek zabezpieczano folią aluminiową,
- z poliestrowego tworzywa sztucznego PET (butelki o barwie brązowej i poj. 500 cm<sup>3</sup>).

Olej przechowywano przez 12 miesięcy w nieotwieranych butelkach (po napełnieniu zamkniętych) i równolegle w butelkach otwieranych, tj. o zwiększającej się co miesiąc przestrzeni powietrznej nad olejem. Doświadczenie prowadzono w trzech następujących wariantach:

- I wariant – temp.  $20 \pm 2$  °C, na półce okresowy dostęp światła dziennego,
- II wariant – temp.  $20 \pm 2$  °C, bez dostępu światła,
- III wariant – warunki chłodnicze  $4 \pm 2$  °C.

Co 3 miesiące otwierano nowe opakowanie i poddawano olej analizie, równolegle badano jakość oleju przechowywanego w otwieranym co miesiąc, tym samym opakowaniu. W oleju oznaczano: liczbę kwasową (LK) [22]), nadtlencową (LOO) [21] i anizydynową (LAn) [23]. Dodatkowo wyznaczano stabilność oksydacyjną w teście Rancimat w 120 °C – masa próbki 2,5 g, a przepływ powietrza 20 l/h [24].

Oceny intensywności cech sensorycznych dokonywano metodą profilową [2], przyjmując wyróżniki sensoryczne, podobnie jak Brühl i Matthäus [3]. Wzorowano się również na ocenie cech sensorycznych oliwy *extra virgin* opisanej w Rozporządzeniu WE 2568/91 z późn. zmianami [26]. Metoda polega na ocenie intensywności atrybutów pozytywnych i negatywnych. Wybrano 5 cech: pozytywne – charakterystyczny/typowy dla nasion rzepaku i/lub drewna, orzechowy i negatywne – zleżały/stęchły oraz zjełczały. Oceniono również stopień akceptacji konsumenckiej (nie lubię/ lubię).

Definicje poszczególnych wyróżników były następujące [3]:

- typowy, charakterystyczny dla nasion rzepaku – partia materiału doskonałej jakości, przypominająca zielone, świeże warzywa, czasem z nutą siarkową kapusty lub szparagów,
- orzechowy – typowy dla orzecha laskowego,
- drewna – przypominający ołówek, łądygę, wilgotne drewno,
- zleżały – drożdżowy (wyczuwalny alkohol, octan etylu),
- stęchły – wyczuwalna fermentacja, kiszonka,
- zjełczały – typowy dla utlenionego oleju.

Wykorzystano formularz oceny z 10-centymetrową skalą intensywności wrażeń sensorycznych doznanych w odniesieniu do cech pozytywnych i negatywnych (gdzie: 0 – niewyczuwalne wrażenie sensoryczne, 10 – wyjątkowo silne wrażenie sensoryczne). Wyniki wyrażono w jednostkach umownych [2].

Wartości zawarte w tabelach i na wykresach stanowią średnią arytmetyczną z dwóch serii doświadczeń i co najmniej dwóch powtórzeń ( $n = 2 \times 2$ ). Zastosowano jednoczynnikową lub wieloczynnikową analizę wariancji, wyznaczono grupy jednorodne (ANOVA, test Duncana przy  $p \leq 0,05$ ). Obliczenia wykonano przy użyciu programu Statgraphics 4.1.

## Wyniki i dyskusja

Podstawowe cechy jakości, takie jak: stopień hydrolizy, pierwotny i wtórny stopień utlenienia w olejach przechowywanych w nieotwieranych opakowaniach, zarówno szklanych, jak i z tworzywa sztucznego, po 12 miesiącach przechowywania uległy statystycznie istotnym ( $p \leq 0,05$ ) zmianom, jednak ich wartości były nadal bardzo niskie (tab. 1). Wartości liczb charakterystycznych nie przekroczyły poziomów dopuszczonych dla olejów tłoczonych na zimno (LK < 4 mg KOH/g, LOO < 15 meq O<sub>2</sub>/kg), zawartych w Codex Stan 210 [8], na koniec rocznego okresu przechowywania.

Zaobserwowane zmiany hydrolityczne, tj. wzrost LK od 1,2 do 1,5 mg KOH/g w olejach były statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ), ale stosunkowo niewielkie we wszystkich wariantach (tab. 1). Zmiany hydrolityczne lipidów mogą zachodzić w olejach tłoczonych na zimno w wyniku działania enzymów natywnych – lipaz albo na skutek obecności drobnoustrojów o właściwościach lipolitycznych, a w mniejszym stopniu na skutek hydrolizy chemicznej ze względu na śladową zawartość wody. Również przy intensywnym przebiegu procesu utleniania powstające wodoronadtlenki ulegają dekompozycji do kwasów karboksylowych i mogą zwiększać ilość wolnych kwasów tłuszczowych w oleju [31].

Dostęp tlenu miał statystycznie istotny ( $p \leq 0,05$ ) wpływ na obniżenie jakości przechowywanych olejów (tab. 2). Tlen to najważniejszy czynnik spośród przyspieszających utlenianie [26]. W olejach okresowo otwieranych, tj. o wzrastającej przestrzeni powietrznej nad olejem, wartość LOO = 15 meq O<sub>2</sub>/kg została przekroczona pomiędzy 2. a 3. miesiącem przechowywania, a po roku wynosiła ok. 28 ÷ 30 meq O<sub>2</sub>/kg, podczas gdy w nieotwieranych 5 ÷ 8 meq O<sub>2</sub>/kg. Natomiast wartość liczby anizydynowej wahała się od 1,2 do 1,4 w olejach w butelkach otwieranych i od 0,7 do 0,8 w nieotwieranych (tab. 1).

Stwierdzono również statystycznie istotne ( $p \leq 0,05$ ) zmniejszenie stabilności oksydacyjnej w teście Rancimat z 3,6 do 2,5 h w ciągu 12 miesięcy przechowywania (rys. 1C, 1D). Cecchi i wsp. [5] stwierdzili, że próbki oliwy w opakowaniach PET wypełnionych do 1/3 objętości, przechowywane przez 2 miesiące z dostępem światła wykazywały wartości LOO wahające się od 20 do 95 meq O<sub>2</sub>/kg i nie nadawały się do spożycia ze względu na negatywne cechy sensoryczne. Podobnie Ayton i wsp. [1]

Tabela 1. Cechy jakości świeżego oleju rzepakowego tłoczonego na zimno oraz po 3, 6, 9 i 12 miesiącach przechowywania w zróżnicowanych opakowaniach i warunkach przechowywania

Table 1. Quality characteristics of cold-pressed fresh rapeseed oil and cold-pressed oil stored in various types of packaging and under differentiated storage conditions over 3-, 6-, 9-, and 12-month period

Czynniki / factors	Liczba kwasowa / Acid value [mg KOH/g]		Liczba nadlenkowa / Peroxide value [meq O <sub>2</sub> /kg]		Liczba anizydynowa / Anisidine value [-]	
	światło light 20 °C	bez światła without light 20 °C	światło light 20 °C	bez światła without light 20 °C	światło light 20 °C	bez światła without light 20 °C
Warunki przechowywania Storage conditions	4 °C		4 °C		4 °C	
Świeży / Fresh	1,20 a ± 0,04		2,86 a ± 0,17		0,61 a ± 0,01	
Czas przechowywania [miesiące] Storage time [months]	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$	$\bar{x} \pm s / SD$
Nieotwierane opakowanie szklane / Unopened glass packaging						
3	1,22a ± 0,01	1,27a ± 0,08	1,17a ± 0,07	4,30b ± 0,06	3,69b ± 0,07	3,49b ± 0,04
6	1,38b ± 0,07	1,37b ± 0,07	1,30b ± 0,03	4,13b ± 0,08	4,09b ± 0,24	3,69b ± 0,07
9	1,47c ± 0,01	1,39b ± 0,24	1,29b ± 0,10	5,40c ± 0,19	4,81bc ± 0,13	4,12c ± 0,31
12	1,51d ± 0,08	1,43b ± 0,01	1,29b ± 0,07	5,72c ± 0,26	5,96d ± 0,44	4,77d ± 0,13
Nieotwierane opakowanie PET / Unopened PET packaging						
3	1,20a ± 0,08	1,39b ± 0,08	1,18a ± 0,08	5,30c ± 0,04	5,91d ± 0,05	4,12c ± 0,04
6	1,27b ± 0,04	1,41c ± 0,04	1,26b ± 0,04	6,13d ± 0,02	6,70d ± 1,17	4,50d ± 0,09
9	1,31b ± 0,05	1,43c ± 0,03	1,3b ± 0,03	7,40e ± 0,31	7,20d ± 1,70	5,15d ± 0,31
12	1,38b ± 0,03	1,46c ± 0,04	1,19a ± 0,04	7,72e ± 0,13	7,57d ± 0,45	5,96e ± 0,13
Otwierane opakowanie szklane / Opened glass packaging						
3					0,79a ± 0,02	0,60a ± 0,11
6					0,81b ± 0,10	0,67a ± 0,07
9					1,08c ± 0,04	0,59a ± 0,05
12					1,28e ± 0,09	0,79b ± 0,02

3	1,21a	±0,01	1,20a	±0,11	1,24a	±0,06	9,71f	±0,82	9,91e	±0,12	5,43d e	±0,03	0,89c	±0,11	0,88b	±0,05	0,69b	±0,02	
6	1,45c	±0,00	1,38b	±0,03	1,25a	±0,03	20,04g	±0,61	17,55f	±0,88	7,17f	±0,20	1,18cd	±0,14	0,92c	±0,06	0,77b	±0,05	
9	1,45c	±0,14	1,26a	±0,07	1,24a	±0,04	26,37h	±0,73	27,52h	±0,74	9,43g	±0,01	1,15cd	±0,17	0,98c d	±0,12	0,82b c	±0,05	
12	1,47c	±0,01	1,38b	±0,07	1,30a	±0,10	28,21i	±0,72	29,60hi	±1,31	11,21 h	±0,57	1,41e	±0,19	1,21e	±0,11	0,99c	±0,16	
Otwierane opakowanie PET / Opened PET packaging																			
3	1,19a	±0,11	1,22a	±0,01	1,23a	±0,04	9,18f	±0,75	11,30e	±0,88	6,17e	±0,02	0,69a	±0,02	0,83b c	±0,18	0,96c	±0,09	
6	1,37b	±0,04	1,41b	±0,03	1,21a	±0,01	17,00g	±1,69	22,10g	±1,03	9,18g	±0,75	0,77b	±0,05	0,93b c	±0,14	0,82c	±0,13	
9	1,39b	±0,06	1,26a	±0,05	1,25a	±0,03	20,26g	±0,59	26,71h	±0,49	11,49 h	±0,03	0,82b	±0,27	1,08c d	±0,04	0,74b	±0,03	
12	1,50cd	±0,13	1,35b	±0,05	1,24a	±0,03	28,25i	±0,04	30,26i	±1,48	12,7i	±0,11	1,25e	±0,05	1,18e	±0,02	0,96c	±0,09	

Objaśnienia / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s$  / SD – wartość średnia  $\pm$  odchylenie standardowe / mean value  $\pm$  standard deviation; n = 4; a, b, c...- wartości średnie w kolumnach oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) / mean values in the columns and denoted by the same letter do not differ statistically ( $p \leq 0.05$ ).

zaobserwowali, że dostęp tlenu miał najbardziej istotny wpływ na oceniane cechy jakości oliwy tj. intensywny wzrost LOO, sprzężonych dienów, trienów, obniżenie poziomu polifenoli,  $\alpha$ -tokoferolu, chlorofilu, zmianę profilu kwasów tłuszczowych, skrócenie czasu indukcji i największe zmiany cech sensorycznych. Zaobserwowano szybkie zmiany już w początkowym okresie przechowywania. Duże stężenie tlenu w przestrzeni nad olejem sprzyja wysokiemu poziomowi wodoronadtlenków, następnie ich rozpadowi i tworzeniu kwasów karboksylowych odpowiedzialnych za wzrost kwasowości [33]. W przypadku olejów w butelkach nieotwieranych tj. bez okresowego dostępu tlenu, nie zaobserwowano statystycznie istotnego ( $p \leq 0,05$ ) wpływu czasu przechowywania na stabilność oksydacyjną w teście Rancimat (rys. 1A, B), bez względu na wariant przechowywania. Czas indukcji olejów świeżych oraz przechowywanych 12 miesięcy wynosił  $3,5 \div 3,6$  h.

Wykazano statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) mniej intensywne zmiany degradacyjne spowodowane utlenianiem w przypadku przechowywania olejów z dostępem tlenu w warunkach chłodniczych, nie zaobserwowano natomiast przekroczenia dopuszczalnej liczby nadtlenkowej (LOO wahała się od 11,2 do 12,7 meq  $O_2/kg$ ), stwierdzono niższy poziom LAn i mniejsze obniżenie stabilności do końca rocznego okresu przechowywania (tab. 1), podobnie jak w innych opublikowanych badaniach [12, 33, 25, 28]. Ayton i wsp. [1] również odnotowali istotne obniżenie jakości wraz ze wzrostem temperatury, ale znacznie mniejsze niż przy dostępie tlenu.

Stwierdzono brak istotnej różnicy pod względem jakości olejów przechowywanych z dostępem i bez dostępu światła (tab. 2). Zastosowane ciemne, brązowe opakowania skutecznie chroniły olej przed dostępem światła z zewnątrz. Światło to drugi istotny czynnik przyspieszający utlenianie lipidów, szczególnie zawierających chlorofile – fotosensybilizatory. Jakość oleju ulega istotnemu obniżeniu w obecności światła, w stosunku do zmian w ciemności, gdzie utlenianie wynika tylko z autooksydacji, natomiast w obecności światła również z fotooksydacji [6, 18].

Wykazano również brak istotnego ( $p \leq 0,05$ ) wpływu rodzaju opakowania na wszystkie oznaczane cechy jakości przechowywanych olejów (tab. 2). Brązowe opakowania, zarówno z PET, jak i ze szkła, podobnie chroniły oleje rzepakowe tłoczone na zimno przed utlenianiem. Zbliżone tendencje stwierdzono w przypadku oliwy [4, 12, 18, 25, 27]. W badaniach Guillaume'a i Ravettiego [13], z użyciem opakowań szklanych i PET o barwie brązowej, zaobserwowano, że oba rodzaje opakowań równie dobrze chroniły oleje przed zmianami degradacyjnymi. Wprawdzie oznaczono większy poziom nadtlenków w olejach przechowywanych w opakowaniach PET, ale za to stwierdzono mniej wtórnych produktów utlenienia i mniejsze straty związków fenolowych niż w oleju przechowywanym w opakowaniach szklanych. Méndez i Falqué [18] wykazali zbliżone zmiany w oleju z butelek PET i szklanej (mniej nadtlenków, porównywalne wartości K232). Dowiedziono, że skuteczniejszą ochronę zapewniają opako-



wania PET z absorberami tlenu niż z bezbarwnego szkła. Zauważono, że odpowiada za to poziom tlenu rozpuszczonego w oleju w momencie pakowania i ważne jest barierowe zamknięcie opakowania [27].

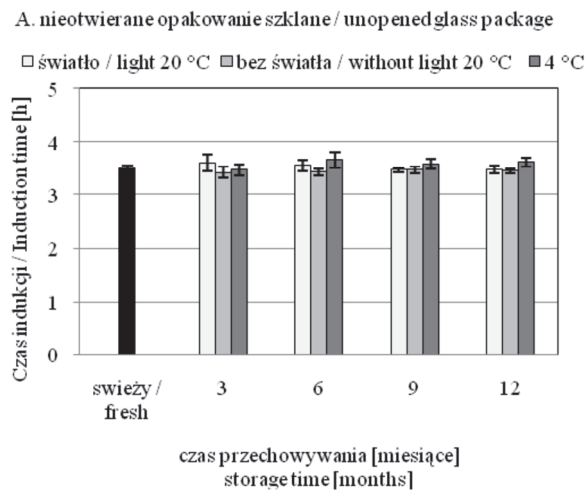
Tabela 2. Wyniki analizy statystycznej wpływu poszczególnych czynników na jakość przechowywanych olejów

Table 2. Results of statistical analysis of effect of individual factors on quality of stored oils

Czynnik / Factor	Liczba kwasowa Acid value [mg KOH/g]	Liczba nadtlenkowa Peroxide value [meq O <sub>2</sub> /kg]	Liczba anizydynowa Anisidine value
Otwieranie / Opening			
Nieotwierane / Unopened	1,32 A	5,17 A	0,94 A
Otwierane / Opened	1,38 A	24,59 B	1,16 B
Warunki / Conditions			
Światło / Light 20 °C	1,46 A	19,25 A	1,14 A
Bez światła Without light 20 °C	1,42 A	20,32 A	1,15 A
4 °C	1,18 B	5,07 B	0,87 B
Opakowanie / Packaging			
Szklane / Glass	1,36 A	16,18 A	1,02 A
PET	1,34 A	13,58 A	1,09 A

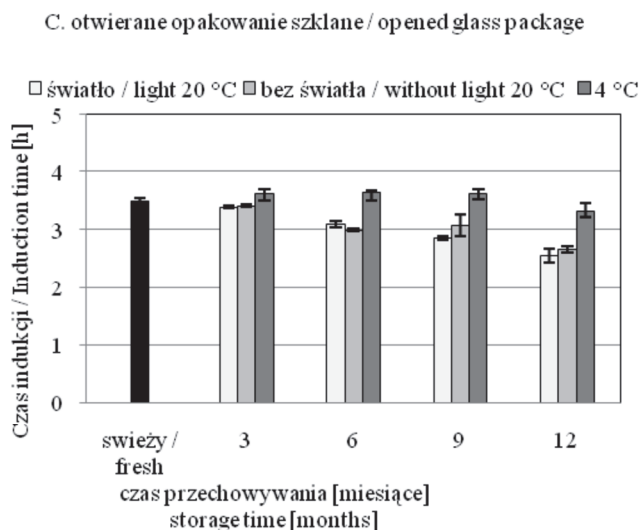
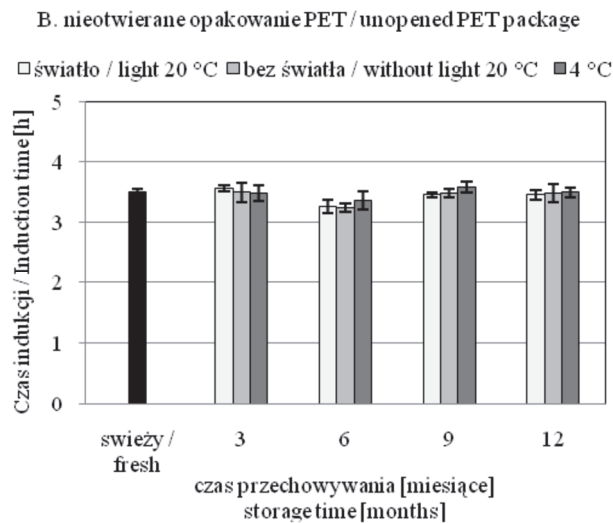
Objaśnienia / Explanatory notes:

A, B.– wartości średnie w kolumnach w obrębie jednego czynnika, oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie ( $p \leq 0,05$ ) / mean values in the columns, referring to one factor, and denoted by the same letter do not differ statistically significantly ( $p \leq 0.05$ ).



Rys. 1A. Czas indukcji w teście Rancimat w zależności od rodzaju opakowania oraz warunków i czasu przechowywania

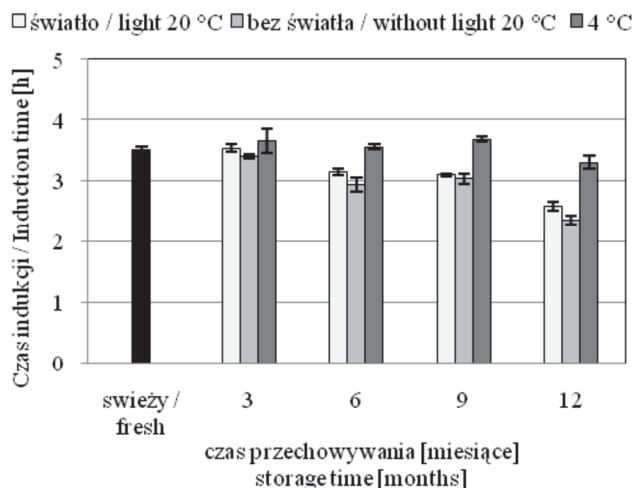
Fig. 1A. Induction time in Rancimat test depending on type of packaging, storage conditions, and storage period



Rys. 1B, C. Czas indukcji w teście Rancimat w zależności od rodzaju opakowania oraz warunków i czasu przechowywania

Fig. 1B, C. Induction time in Rancimat test depending on type of packaging, storage conditions, and storage period

## D. otwierane opakowanie PET / opened PET package



Rys. 1D. Czas indukcji w teście Rancimat w zależności od rodzaju opakowania oraz warunków i czasu przechowywania

Fig. 1D. Induction time in Rancimat test depending on type of packaging, storage conditions, and storage period

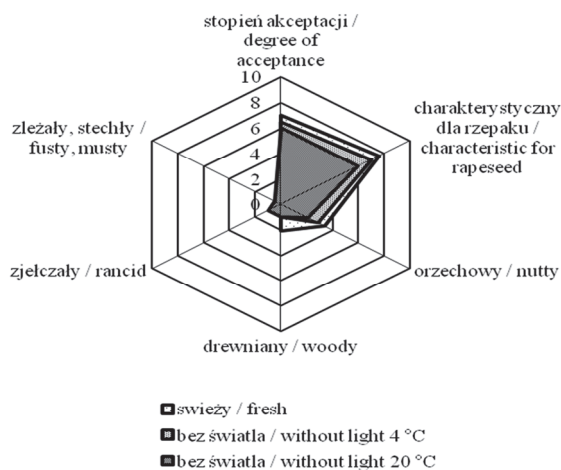
Rodzaj opakowania nie wpływał również na jakość oleju przy regularnym dostępie tlenu do opakowania (przypadek użytkowania przez konsumenta). Zmiany spowodowane utlenianiem (wzrost LOO, skrócenie czasu indukcji) były tak intensywne, że nie miało znaczenia, w jakim opakowaniu (szkło, PET) przechowywano olej (tab. 1). Bez względu na warunki przechowywania, olej rzepakowy tłoczony na zimno po otwarciu opakowania powinien być zużyty przez konsumenta w ciągu kilku tygodni, maksymalnie do 2 - 3 miesięcy. Należałoby rozważyć znakowanie olejów tłoczonych na zimno informacją o postępowaniu po otwarciu.

Wyniki oceny sensorycznej oleju świeżego oraz zmiany intensywności jego cech sensorycznych po 12 miesiącach przechowywania w różnych wariantach przedstawiono na przykładowych wykresach (rys. 2). Olej świeży charakteryzował się wysokim stopniem akceptacji konsumenckiej (7 j.u.). W ocenie profilowej intensywność smaku i zapachu „charakterystycznego dla rzepaku” była na poziomie 7,6 j.u. „orzechowego” – 3,4 j.u., „drewnianego” – 2,1 j.u. i nie stwierdzono cech negatywnych. Podobnie, ale w skali 5-punktowej, stwierdzili Brühl i Matthäus [3] podczas oceny sensorycznej oleju rzepakowego *virgin* z nasion o zróżnicowanej jakości.

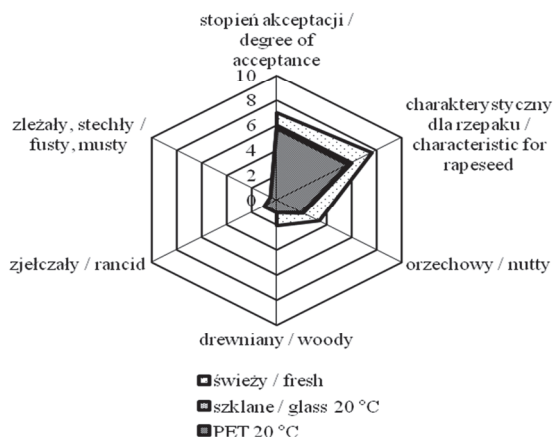
Zaobserwowano, że oleje w butelkach nieotwieranych, przechowywane przez 12 miesięcy w temp. 4 °C, podobnie jak przechowywane w 20 °C z dostępem i bez światła (zarówno w opakowaniu szklanym (rys. 2A), jak i w opakowaniu PET (rys. 2B) nie wykazywały zasadniczych zmian w profilowej ocenie sensorycznej. Tylko w olejach

przechowywanych w temp. 20 °C na koniec testu, tj. w 12. miesiącu stwierdzono częściowe obniżenie intensywności wyróżników: „charakterystycznego dla rzepaku” do 6 j.u. „orzechowego” do 2,1 j.u i pojawienie się „zjełczałego” (1 j.u.), podczas gdy w olejach w warunkach chłodniczych nadal ten wyróżnik nie występował (olej był bardzo dobrej jakości sensorycznej) (rys. 2A). W tym czasie zmiany parametrów chemicznych olejów (LK, LOO, LAN) były niewielkie (tab. 1).

A. Wpływ temperatury przechowywania / Influence of storage temperature  
Opakowanie szklane nieotwierane po 12 m / Glass package unopened after 12 m

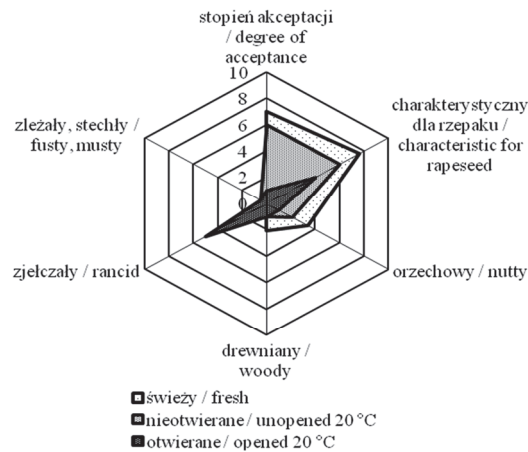


B. Wpływ rodzaju opakowania / Influence of kind of package  
Opakowanie nieotwierane, po 12 m przechowywania / Package unopened, after 12 m storage

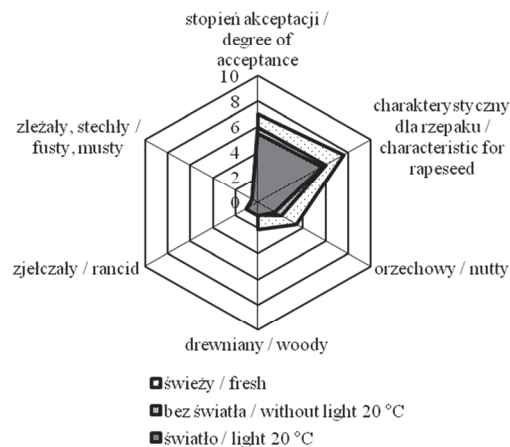


Rys. 2A, B. Wpływ rodzaju opakowania i warunków przechowywania na cechy sensoryczne oleju  
Fig. 2A, B. Effect of type of packaging and storage conditions on sensory characteristics of oil

C. Wpływ dostępu tlenu / Influence of oxygen  
Opakowanie szklane po 12 m przechowywania / Glass package after 12 m storage



D. Wpływ światła / Influence of light  
Opakowanie PET nieotwierane po 12 m / Glass package unopened after 12 m



Rys. 2C, D. Wpływ rodzaju opakowania i warunków przechowywania na cechy sensoryczne oleju  
Fig. 2C, D. Effect of type of packaging and storage conditions on sensory characteristics of oil

W olejach wystawionych na działanie tlenu, światła i temperatury 20 °C pojawienie się nieakceptowanego smaku i zapachu „zjelczonego” miało miejsce już w 3. miesiącu przechowywania (LOO od 9 do 11 meq O<sub>2</sub>/kg, a LAn od 0,8 do 0,9), w kolejnych miesiącach zapach ten był na tyle intensywny, że dyskwalifikował ten olej do oceny smaku. Mińkowski [19] w przechowywanym oleju lnianym stwierdził bardziej intensywne utlenianie również po 3 - 4 miesiącach. Wartości wyróżników chemicznych

w tym czasie były niskie, mimo stwierdzonych istotnych zmian sensorycznych (smaku gorzkiego i utlenionego).

Na koniec przechowywania olejów w opakowaniach otwieranych, zarówno szklanym, jak i PET, zaobserwowano zmniejszenie intensywności zapachu „charakterystycznego dla rzepaku” (4 j.u.) i „orzecowego” (1 j.u.). Pojawił się zapach „stęchły/zleżały” (1 j.u.) jednak o niższej intensywności niż „zjełczały” (5 j.u.) oraz nastąpiło zmniejszenie stopnia akceptacji konsumenckiej do 1 j.u. (rys. 2C). Mogło to być spowodowane większą zawartością pierwotnych i lotnych wtórnych produktów utlenienia odpowiedzialnych za nieprzyjemny utleniony zapach oleju (LOO od 28 do 30 meq O<sub>2</sub>/kg, LAn od 1,2 do 1,4) (tab. 1). Znajduje to potwierdzenie w badaniach przechowalniczych oliwy *extra virgin*, w których zaobserwowano w ocenie sensorycznej zmniejszenie intensywności wyróżnika „gorzkiego” i „pikantnego”, a pojawienie się – „zjełczałego” [1].

W przeprowadzonym teście przechowalniczym nie wykazano istotnej różnicy pod względem intensywności zmian cech sensorycznych w olejach w zależności od rodzaju opakowania i dostępu światła w temperaturze 20 °C (rys. 2B i 2D). Oba rodzaje opakowań równie dobrze chroniły olej przed dostępem światła, a wpływ przenikającego przez opakowanie PET tlenu był niewielki, co wykazano zarówno przy ocenie chemicznej, jak i sensorycznej olejów.

### Wnioski

1. Niepożądane zmiany spowodowane utlenianiem zachodzą najwolniej w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno przechowywanym w opakowaniach nieotwieranych, w temp. 4 °C.
2. Dostęp tlenu i przechowywanie w temp. 20 °C powoduje intensywny wzrost poziomu nadtlenków w oleju i przekroczenie dopuszczonych wartości pomiędzy 2. a 3. miesiącem składowania.
3. Opakowania o barwie brązowej, zarówno szklane, jak i z tworzywa sztucznego PET, gwarantują porównywalne zachowanie dobrych właściwości chemicznych i cech sensorycznych oleju do końca rocznego okresu przechowywania.
4. Nie wykazano różnicy pod względem jakości olejów przechowywanych przez 12 miesięcy z dostępem i bez dostępu światła. Zatem możliwe jest wykorzystanie brązowych opakowań z tworzywa sztucznego PET jako alternatywy szkła do pakowania olejów tłoczonych na zimno.

*Badania wykonano w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki - N N312 256740.*

### Literatura

- [1] Ayton J., Mailer R.J., Graham K.: The effect of storage conditions on extra virgin olive oil quality. RIRDC Publication 2012, No. 12/024, RIRDC Project No. PRJ-002297.
- [2] Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I.: Sensoryczne badania żywności. Podstawy. Metody. Zastosowania. Wyd. Naukowe PTTŻ, Kraków 2009, ss. 163-164, 170, 181.
- [3] Brühl L., Matthäus B.: Sensory assessment of virgin rapeseed oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2008, **110**, 608-610.
- [4] Cecchi T., Passamonti P., Cecchi P.: Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger. Food Chem., 2010, **120**, 730-735.
- [5] Cecchi T., De Marco C., Passamonti P., Pucciarelli F.: Analytical definition of the quality of extra-virgin olive oil stored in polyethylene terephthalate bottles. J. Food Lipids, 2006, **13**, 251-258.
- [6] Choe E., Min D.: Mechanisms and factors for edible oil oxidation. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, **5**, 169-186.
- [7] Cichosz G., Czeczot H.: Stabilność oksydacyjna tłuszczów jadalnych – konsekwencje zdrowotne. Bromat. Chem. Toksykol., 2011, **44**, **1**, 50-60.
- [8] CODEX STAN 210 - 1999. Codex standard for named vegetable oil. Codex Alimentarius. Amendment 2005, 2011.
- [9] Dabbou S., Gharbi I., Dabbou S., Brahmi F., Nakbi A., Hammami M.: Impact of packaging material and storage time on olive oil quality. African J. Biotechnol., 2011, **10** (74), 16937-16947.
- [10] Del Nobile M. A., Bove S., La Notte E., Sacchi R.: Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetics of bottled virgin olive oil. J. Food Eng., 2003, **57**, 189-197.
- [11] Di Felice R., Cazzola D., Cobror S., Oriani L.: Oxygen permeation in PET bottles with passive and active walls. Packaging Technol. Sci., 2008, **21**, 405-415.
- [12] Gambacorta G., Del Nobile M.A., Tamagnone P., Leonardi M., Faccia M., La Notte E.: Shelf-life of extra virgin olive oil stored in packages with different oxygen barrier properties. Ital. J. Food Sci., 2004, **16**, 417-428.
- [13] Guillaume C., Ravetti L.: Evaluation of new analytical methods to detect lower quality olive oils. [online] Australian Government. Rural Industries Research and Development Corporation RIRDC Publication 2012, No. 12/007. Dostęp w Internecie [20.03.14.]: <http://www.rirdc.gov.au/>, <https://rirdc.infoservices.com.au/items/12-007>.
- [14] Khaneghah M., Shoeibi Sh., Ameri M.: Effects of storage conditions and PET packaging on quality of edible oils in Iran. Advances in Environmental Biology, 2012, **6** (2), 694-701.
- [15] Kucuk M., Caner C.: Effect of packaging materials and storage conditions on sunflower oil quality. J. Food Lipids, 2005, **12**, 222-231.
- [16] Matthäus B., Brühl L.: Why is it so difficult to produce high-quality virgin rapeseed oil for human consumption?, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2008, **110**, 611-617.
- [17] Matthäus B.: Oil technology in: Technological innovations in major world oil crops, Volume 2: Perspectives Ed. S.K. Gupta. Springer Science Business Media, 2012, pp. 23-92.
- [18] Méndez A.I., Falqué E.: Effect of storage time and container type on the quality of extra virgin olive oil. Food Control, 2007, **18**, 521-529.
- [19] Mińkowski K.: Studia nad stabilnością oksydacyjną olejów roślinnych bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej. Rozprawa habilitacyjna. Roczniki IPMiT, 2008, **46**, (4), ss. 44, 47, 49, 51-52, 61, 90.
- [20] Pekkarinen S., Hopia A., Heinonen M.: Effect of processing on the oxidative stability of low erucic acid turnip rapeseed (*Brassica rapa*) oil. Fett/Lipid, 1998, **100**, 3, 69-74.
- [21] PN-EN ISO 3960:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.

- [22] PN-EN ISO 660:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [23] PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [24] PN-EN ISO 6886:2009. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (Test przyspieszonego utleniania).
- [25] Pristouri G., Badeka A., Kontominas M.G.: Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control*, 2010, **21**, 412-418.
- [26] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 61/2011 z dnia 24 stycznia 2011 roku zmieniające Rozporządzenie Komisji (EWG) nr 2568/91 z dnia 11 lipca 1991 roku w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wytloczyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy Dz. U. L 248 z 5.9.1991 s. 1 z późn. zm.
- [27] Sacchi R., Savarese M., Del Regno A., Paduano A., Terminiello P., Ambrosino M.L.: Shelf life of vegetables oils bottled in different scavenging polyethyleneterephthalate (PET) containers. *Packaging Technol. Sci.*, 2008, **21**, 269-277.
- [28] Samaniego-Sanchez C., Oliveras-Lopez M.J., Quesada-Granados J.J., Villalon-Mir M., Lopez-G Serrana H.: Alterations in picual extra virgin olive oils under different storage conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012, **114**, 194-204.
- [29] Shafqatullah Hussain A., Sohail M.: Effect of packing materials on storage stability of sunflower oil. *Pak. J. Biochem. Mol. Biol.*, 2011, **44 (3)**, 92-94.
- [30] Tawfik M.S., Huyghebaert A.: Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem.*, 1999, **64**, 451-459.
- [31] Velasco J., Dobarganes C.: Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 661-676.
- [32] Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M.: Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1 (46)**, Supl., 214-221.
- [33] Wroniak M., Łukasik D.: Ocena stabilności oksydacyjnej wybranych spożywczych olejów tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 2007, **28**, 303-317.

#### EFFECT OF PACKAGING TYPE AND STORAGE CONDITIONS ON SELECTED QUALITY PROPERTIES OF COLD-PRESSED RAPESEED OIL

##### S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the effect of packaging material and storage conditions on some selected quality properties of cold-pressed rapeseed oil. The scope of the research study comprised the pressing of oils from rapeseed seeds of 'Monolit' cultivar with the use of a Farnet screw press, the oil refining using natural sedimentation and decantation, and the quality analysis of freshly cold-pressed oils and of cold-pressed oils stored under various conditions and in different packages (made of brown glass and PET) over a period of 12 months. Under the oil analysis the following was determined: degree of hydrolysis, primary and secondary oxidation degree of lipids, oxidation stability using a Rancimat test at a temperature of 120 °C, and consumer acceptance level; also, a sensory assessment of the pressed oils was performed with the use of a profiling method.

It was confirmed that the storage conditions significantly affected the rate of oxidative changes in cold-pressed oils. The access to oxygen and the storing of rapeseed oil at 20°C over a period of 12 months caused the level of peroxides (PV) and aldehydes (AnV) to strongly increase (respectively, from 2.9 to 28



÷ 30 meq O<sub>2</sub>/kg and from 0.6 to 1.2 ÷ 1.4) and the length of induction period to decrease (from 3.6 to 2.5 h), the rancid sensory attribute of oil to appear already between the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> month of oil utilization (at PV ranging between 9 and 11 meq O<sub>2</sub>/kg and at AnV ranging between 0.8 and 0.9). The oil stored at a temperature of 20<sup>o</sup>C in unopened bottles oxidized slower than the oil in the bottles with the periodic exposure to oxygen, and the slowest oxidative changes were reported in the oil stored under the refrigeration conditions. It was found that the unopened brown packages (both of glass and PET) guaranteed that the good chemical properties of oil (PV ranging between 5 and 8 meq O<sub>2</sub>/kg and AnV ranging between 0.7 and 0.8), length of induction period, and sensory properties of oil were comparatively well maintained until the end of the one-year storage period. As regards the oils in brown packaging and stored with and without the exposure to light, no differences in quality thereof were reported.

**Key words:** cold-pressing, rapeseed oil, packaging, storage, quality ☒