

Ewa Flaczyk, Magdalena Rudzińska*, Danuta Górecka, Barbara Szczepaniak,
Sławomir Klimczak, Józef Korczak

Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Technologii Żywności Człowieka,
* Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Ocena wybranych wskaźników jakościowych przechowywanej oliwy „extra virgin”

Evaluation of selected quality indexes of stored “extra virgin” olives

Słowa kluczowe: przechowywanie oliwy, wskaźniki jakościowe, stabilność oksydacyjna

Celem badań było określenie wpływu czasu i warunków przechowywania oliwy „extra virgin”, pochodzącej od sześciu producentów, na wybrane wskaźniki jakościowe. Określono zmiany zawartości nadtlenków, wolnych kwasów tłuszczowych, wskaźnika TOTOX, cech sensorycznych, a także stabilność oksydacyjną w aparacie Oxidograph i Rancimat. Zmiana warunków przechowywania tych samych prób oliwy wpłynęła korzystnie na ich jakość — wartości badanych wskaźników jakościowych mieściły się w granicach dopuszczonych normą. Zwiększyła się również stabilność oksydacyjna oliwy, w stosunku do prób badanych po 6 miesiącach ich przechowywania. Przeprowadzone badania wskazują, iż oliwy poddawane wielomiesięcznemu przechowywaniu powinny być składowane w niższej temperaturze niż pokojowa oraz bez dostępu światła. W warunkach handlowych okres ich przechowywania powinien zostać skrócony.

Key words: storage of olive, quality indexes, oxidative stability

The aim of the study was to evaluate influence of temperature and storage conditions of olive “extra virgin” on quality indexes. The olives originated from 6 different producers were subjected to assessment of peroxide value, free fatty acids, TOTOX index, sensory analysis, and also oxidative stability in Oxidograph and Rancimat test. All of examined olives were characterized by good quality directly after purchase. After 6 months of storage at the temperature and exposition to light similar to that in the market, two of them revealed sensoric changes and exceeded peroxide value permitted by quality standard. The change of storage conditions (temperature 16–18°C, without light) of the same olive samples favourably affected quality indexes. Even at the end of the shelf life of olive samples (10 month storage in changeable conditions), values of quality indexes were on the level permissible by quality standard. Furthermore, oxidative stability of olives was improved, compared to reference samples analyzed after 6 months of storage at room temperatures and light. It was shown, that olives stored for a longer time should be placed in temperature lower than room temperature and without light. In trade conditions the shelf-life should be shortened.

Wstęp

Oliwy z oliwek, szczególnie „extra virgin”, należą do najwartościowszych tłuszczów roślinnych pod warunkiem, że nie zawierają produktów utleniania. Jednak, jako oleje tłoczone na zimno i nie rafinowane, posiadają również substancje o działaniu przyspieszającym utlenianie. Z drugiej strony, z uwagi na bardzo wysoką zawartość w nich kwasu oleinowego, a także naturalnych przeciwutleniaczy (tokoferoli, karotenoidów, polifenoli), oleje te są wyjątkowo odporne na utlenianie.

Ta znacząca zawartość kwasu oleinowego, jak i substancji antyoksydacyjnych w oliwie, przeciwdziałając tworzeniu się wolnych rodników i nadtlenków w organizmie człowieka, determinuje przede wszystkim jej właściwości przeciwnowotworowe i przeciwmiażdżycowe (Fitch-Haumann 1996, Lennen i in. 2002, Ziemiański 2001).

Oliwa z oliwek obniża ryzyko uszkodzenia błon komórkowych w wyniku atakowania naszego ustroju przez reaktywne formy tlenu (RFT). Do chorób inicjowanych przez RFT zalicza się m.in. choroby nowotworowe, układu krążenia, cukrzycę, nadciśnienie, niepłodność, zaćmę, chorobę Alzheimera, Parkinsona, stwardnienie rozsiane, kataraktę, reumatoidalne zapalenie stawów i wiele innych. (Addis i Warner 1991, Eriksson 1987, Hasik 2000).

Istnieją dane przypisujące antymutagenne i antynowotworowe działanie związkowi fenolowemu obecnemu w oliwie. Spożywanie jej wiąże się więc ze zmniejszeniem ryzyka wystąpienia takich typów nowotworów jak nowotwór sutka, pęcherza moczowego i przewodu pokarmowego (Gutierrez i in. 2002, Stark i Mador 2002, Ziemiański 2001).

Badania epidemiologiczne wykazały, że oliwa z oliwek obniża poziom lipoprotein LDL w surowicy krwi, co można wytłumaczyć wysoką zawartością kwasów monoenowych (głównie kwasu oleinowego). Mechanizm oddziaływania przeciwmiażdżycowego nie jest jednak do końca poznany. Nie wiadomo w jakim stopniu za zdrowotne właściwości są odpowiedzialne kwasy tłuszczowe, a w jakim inne składniki znajdujące się w oliwie (Fitch-Haumann 1996, Lennen i in. 2002, Wysocki i Wierusz-Wysocka 2000, Ziemiański 2001).

W wielu pracach wykazano także, iż spożywanie oliwy pomaga w leczeniu cukrzycy typu II — insulinoniezależnej, zmniejszając insulinooporność i poprawiając utrzymanie stabilnego poziomu glukozy. Oliwa reguluje też ciśnienie krwi oraz zwiększa przyswajalność witamin. Ponadto stosowana zewnętrznie chroni skórę przed podrażnieniami, uelastycznia ją, łagodzi egzemy, opryszczki itp. (Addis i Warner 1991, Wysocki i Wierusz-Wysocka 2000, Grzymisławski 2000, Stark i Mador 2002).

Powyższe dane wyraźnie podkreślają szerokie spektrum pozytywnego oddziaływania oliwy z oliwek na organizm człowieka. Jednak decydujące znaczenie ma przede wszystkim jakość stosowanej oliwy, bowiem powszechnie wiadomo, że

zmieniona oksydacyjnie oliwa traci swoje walory sensoryczne, a co gorsza produkty jej utleniania biorą udział w procesach starzenia się organizmu ludzkiego oraz etiologii wspomnianych chorób (Frankel 1996, Janitz i in. 1990a, b, Kubow 1990, Sanders 1989, Ziemiański 2001)

Dlatego też podjęto badania, których celem było określenie wpływu czasu i warunków przechowywania na podstawowe wskaźniki jakościowe oliwy „extra virgin” pochodzącej z Hiszpanii, Grecji, Włoch i Francji.

Material i metody

Materiał badawczy stanowiła oliwa „extra virgin” zakupiona w sieci detalicznej miasta Poznania, w początkowym okresie jej przydatności do spożycia. Oliwy A i B pochodziły z Hiszpanii, C i D z Grecji, E z Włoch oraz F z Francji. Badane oliwy posiadały 12-miesięczny okres przydatności do spożycia i zakupiono je w półlitrowych opakowaniach szklanych ze szkła ciemnego. Ocenę jakości oliwy wykonano w czterech przedziałach czasowych:

- po zakupieniu olejów oraz po 3 i 6 miesiącach przechowywania w warunkach zbliżonych do warunków panujących w punktach handlowych, tj. w temperaturze około 22°C i przy okresowej ekspozycji na działanie światła słonecznego i sztucznego,
- po 10 miesiącach przechowywania, w zmiennych warunkach, tzn. przez 6 miesięcy w temperaturze około 22°C i przy okresowej ekspozycji na działanie światła słonecznego i sztucznego, a następnie przez 4 miesiące w temperaturze ok. 16–18°C bez dostępu światła słonecznego i sztucznego.

Do każdej serii badań próby pobierano z trzech nowych, uprzednio nie otwieranych butelek. Badania wykonywano w dwóch seriach i trzech powtórzeniach. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono przy wykorzystaniu programu Statistica 5.0.

W próbach określano poziom nadtlenuków (wg PN-ISO 3960:1993) i wtórnych produktów utleniania wyrażonych liczbą anizydynową (wg PN-EN-ISO 6885:2001), liczbę kwasową (wg PN-ISO 660:1998) oraz obliczono wskaźnik ogólnej oksydacji oleju — TOTOX (wg PN-93/A-86926). Testy stabilności olejów przeprowadzono w aparatach Rancimat (Metrohm, Szwajcaria) i Oxidograph (Mikrolab, Dania). W aparacie Rancimat ok. 2,5 g próbki oliwy umieszczano w naczyniu reakcyjnym i poddawano utlenianiu w temperaturze 110°C, przy przepływie oczyszczonego powietrza (20 l/h). Pomiar przewodnictwa właściwego odbywał się za pomocą elektrody połączonej z blokiem pomiarowym. Za koniec okresu indukcyjnego przyjmowano moment, w którym przewodnictwo wody zaczynało gwałtownie rosnać. W aparacie Oxidograph pomiarowi podlegała zmiana ciśnienia tlenu, którym wysycano ok. 5 g próbę oleju w temperaturze 110°C (100 cm³ czystego

tlenu przez 30 s). Rezultatem utleniania była zmiana ciśnienia w wyniku pochłaniania tlenu przez olej, co było rejestrowane przez czujniki ciśnieniowe na wykresie, z którego odczytywano okres indukcyjny.

Ponadto wykonano badania na obecność zafalszowań oliwy innymi olejami metodą Belliera (PN-62-A-86928), a także określono procentowy udział kwasów tłuszczowych wg Wąsowicza (1984). Metoda ta polegała na otrzymaniu estrów metylowych kwasów tłuszczowych przez transestryfikację 0,4 N metanolanem sodu i analizie chromatograficznej GC. Analizę chromatograficzną przeprowadzono na chromatografie gazowym z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym HP 5890 Series II firmy Hewlett Packard przy użyciu kolumny HP-INNO Wax (Polyethylene Glycol) 19091N-133 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), w temperaturze inżektora 240°C i pracy w trybie split 1:50. Analizę wykonano w stałej temperaturze 220°C, przy czym temperatura detektora wynosiła 260°C. Kwasy tłuszczowe identyfikowano na podstawie czasów retencji mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych o znanym składzie (standard). W celu interpretacji ilościowej, sumę wybranych kwasów tłuszczowych (kwasy o największym udziale) uznano za 100%, a udział poszczególnych kwasów wyrażono jako procenty wagowe.

Ocenę organoleptyczną oliwy przeprowadzono zgodnie z BN-91/8052-01, określając jej klarowność, barwę, smak i zapach.

Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie jakościowej oceny testem Belliera nie stwierdzono obecności innych olejów w badanych oliwach. Oznaczony skład kwasów tłuszczowych badanych prób był charakterystyczny dla oliwy z oliwek (tab. 1). Oliwy zawierały bowiem od 74,39 do 78,11% kwasu oleinowego (oktadecenowego C_{18:1}) i od 8,48 do 11,88% kwasu palmitynowego (heksadekanowego C_{16:0}) oraz śladowe ilości (do 0,35%) kwasu gadoleinowego (cis-9-ikozenowego C_{20:1}). Oliwy te nie zawierały kwasu laurynowego (dodekanowego C_{12:0}), mirystynowego (tetradekanowego C_{14:0}) i kwasu erukowego (cis-13-dokozenowego C_{22:1}). Badania przeprowadzone po 10 miesiącach przechowywania prób nie wykazały zasadniczych zmian w składzie procentowym kwasów tłuszczowych analizowanych oliw z oliwek. Zaobserwowano zwiększenie ilości kwasu oleinowego o 0,2–1,2% w trzech próbach oliwy, natomiast w pozostałych — zmniejszenie jego ilości o 0,3–0,7%. Morello i in. (2004) w badanych świeżych i przechowywanych przez 12 miesięcy oliwach również stwierdzili niewielkie zmiany składu procentowego kwasów tłuszczowych, notując tylko wzrost ilości kwasu oleinowego o 1,2–2,8%.

W tabeli 2 przedstawiono zawartość nadtlenków w oliwach po różnym okresie ich przechowywania. Dopuszczalna zawartość nadtlenków w oliwach tłoczonych na zimno jest znacznie wyższa niż w olejach rafinowanych. Dla tych ostatnich

Tabela 1

Skład procentowy kwasów tłuszczowych w badanych oliwach „extra virgin”
Percent of fatty acids of tested „extra virgin” olives

Kwas tłuszczowy <i>Fatty acid</i>	Okres przydatności do spożycia <i>Shelf life</i>	A Hiszpania <i>Spain</i>	B Hiszpania <i>Spain</i>	C Grecja <i>Greece</i>	D Grecja <i>Greece</i>	E Włochy <i>Italy</i>	F Francja <i>France</i>
C _{16:0}	początek — <i>start</i>	8,48	10,49	11,14	11,88	10,42	10,01
	koniec — <i>end</i>	8,37	10,39	10,70	12,13	10,82	10,21
C _{16:1}	początek — <i>start</i>	0,69	0,72	0,70	0,72	0,88	0,84
	koniec — <i>end</i>	0,69	0,71	0,65	0,71	0,87	0,83
C _{18:0}	początek — <i>start</i>	2,95	3,19	2,63	2,68	3,00	2,97
	koniec — <i>end</i>	2,92	3,23	2,66	2,81	3,20	3,08
C _{18:1}	początek — <i>start</i>	78,11	77,31	77,21	74,39	77,18	76,29
	koniec — <i>end</i>	78,31	78,24	78,42	73,98	76,44	75,99
C _{18:2}	początek — <i>start</i>	8,41	6,28	6,20	9,16	7,03	8,46
	koniec — <i>end</i>	8,28	6,20	6,12	8,94	7,06	8,35
C _{18:3}	początek — <i>start</i>	0,57	0,60	0,69	0,70	0,71	0,65
	koniec — <i>end</i>	0,56	0,54	0,70	0,67	0,71	0,64
C _{20:0}	początek — <i>start</i>	0,40	0,99	0,97	0,40	0,38	0,43
	koniec — <i>end</i>	0,41	0,39	0,37	0,46	0,40	0,44
C _{20:1}	początek — <i>start</i>	0,34	0,32	0,35	śl	0,29	0,30
	koniec — <i>end</i>	0,36	0,26	0,25	śl	0,27	0,31

Tabela 2

Zmiany zawartości nadtlenków w badanych oliwach „extra virgin”
Peroxide value of tested „extra virgin” olives

Oliwa <i>Olive</i>	LOO [meq O ₂ /kg oliwy — <i>olive</i>] okres przechowywania — <i>shelf life</i>			
	po zakupieniu <i>after buying</i>	3 miesiące <i>3 months</i>	6 miesięcy <i>6 months</i>	10 miesięcy <i>10 months</i>
A. Hiszpania	11,07* ^{a, 1**} ± 0,18	9,93 ^{a, 1} ± 0,33	11,04 ^{a, 1} ± 0,03	10,55 ^{a, 1} ± 0,29
B. Hiszpania	10,68 ^{a, 1} ± 0,31	18,20 ^{c d, 2} ± 0,09	21,92 ^{c d, 3} ± 0,31	17,32 ^{b, 2} ± 0,30
C. Grecja	17,23 ^{b c, 1 2} ± 0,02	20,23 ^{d, 2} ± 0,25	18,46 ^{b c, 2} ± 0,18	14,34 ^{b, 1} ± 0,20
D. Grecja	19,11 ^{c, 2} ± 0,40	18,96 ^{c d, 2} ± 0,02	20,56 ^{c, 2} ± 0,05	15,65 ^{b, 1} ± 0,03
E. Włochy	16,29 ^{b c, 1} ± 0,59	16,02 ^{b c, 1} ± 0,45	24,28 ^{d, 2} ± 0,23	16,99 ^{b, 1} ± 0,21
F. Francja	16,33 ^{b c, 1 2} ± 0,48	13,33 ^{b, 1} ± 0,23	17,00 ^{b, 2} ± 0,04	14,26 ^{b, 1 2} ± 0,01

* Dane przedstawiają wartości średnie z dwóch serii, trzech powtórzeń i odchylenie standardowe
Data presents mean values from two series, three replicates, and standard deviation

** Wartości oznakowane różnymi małymi literami w kolumnie dotyczą producentów oliwy, a cyfry dotyczą okresu przechowywania i różnią się statystycznie przy poziomie istotności $p \leq 0,05$
The values marked different small letters in columns concern to different producers of olive oils and arabic numerals in lines concern to shelf life and are significantly different, at $p \leq 0.05$

norma dopuszcza 5 meq aktywnego tlenu w 1 kg oleju. Badane oliwy charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością nadtlenków już bezpośrednio po zakupieniu. Najmniej nadtlenków zawierały oliwy hiszpańskie B i A, odpowiednio 10,68 i 11,07, więcej oliwa włoska E (16,29) i francuska F (16,33), a najwięcej — oliwy greckie C i D, odpowiednio 17,23 i 19,21. Po 3 miesiącach przechowywania prób odnotowano nieistotne zmiany wartości liczby nadtlenkowej. Liczba ta wzrosła wyraźnie w oliwach przechowywanych 6 miesięcy, przy czym w przypadku oliwy B z Hiszpanii i oliwy E z Włoch zawartość nadtlenków przekroczyła ilość dopuszczalną w normie, tj. 20 meq/1 kg oliwy. Z kolei, we wszystkich olejach badanych po 10 miesiącach ich przechowywania w zmiennych warunkach, zawartość nadtlenków obniżyła się istotnie ($p \leq 0,05$), nie przekraczając wartości dopuszczonych normą. W badaniach Krygiera i in. (1995, 1998) zawartość nadtlenków w oliwie „extra virgin” produkcji hiszpańskiej była zbliżona do wyników uzyskanych w prezentowanej pracy. Zmniejszenie zawartości nadtlenków zaobserwowane w oliwach przechowywanych przez 10 miesięcy można jedynie wytłumaczyć zmianą warunków składowania prób. W niższej temperaturze i bez dostępu światła mogła bowiem nastąpić regeneracja naturalnych przeciwutleniaczy, które istotnie wpłynęły na redukcję ilości wytwarzanych nadtlenków. Należy zauważyć, że wielu autorów podkreśla istotny wpływ światła w inicjacji procesu utleniania, co miało miejsce przy przechowywaniu w tzw. „warunkach handlowych” (Morelló i in. 2004, Lee i in. 1997).

Liczba kwasowa poszczególnych olejów (tab. 3) na początku badań wahała się w granicach od 0,33 do 1,66, wykazując istotne zróżnicowanie ($p \leq 0,05$). Wzrastała ona nieznacznie podczas przechowywania prób, nie przekraczając jednak w żadnej z nich maksymalnej wartości dopuszczanej normą (2 mg KOH/1 g oliwy). Morelló i in. (2002) również nie stwierdzili istotnych zmian wartości liczby kwasowej w czasie przechowywania oliw z oliwek. Natomiast Di Giovacchino i in. (2002) obserwowali zwiększenie zawartości wolnych kwasów tłuszczowych o około 1%, po przechowywaniu oliwy w temperaturze 40°C.

Zmiany wtórnych produktów utleniania tłuszczów wyrażone liczbą anizydynową przedstawiono na rys. 1. Podobnie jak w przypadku liczby nadtlenkowej, badane oleje charakteryzowały się już bezpośrednio po zakupieniu zróżnicowanymi wartościami liczby anizydynowej. Najmniej wtórnych produktów utleniania zawierała oliwa grecka C (1,95) i hiszpańska A (2,45), nieco więcej oliwa włoska E (3,70), zaś najwięcej — grecka D (4,86), hiszpańska B (5,13) i francuska F (5,23). Po 3 i 6 miesiącach przechowywania, prawie we wszystkich analizowanych próbach nastąpił niewielki wzrost wartości liczby anizydynowej. Natomiast w oliwach przechowywanych przez 10 miesięcy w zmiennych warunkach odnotowano mniejszą zawartość wtórnych produktów utleniania, podobnie jak to miało miejsce w przypadku nadtlenków. Wskaźnik TOTOX stanowiący sumę podwójnej wartości liczby nadtlenkowej i liczby anizydynowej, w sposób umowny określa

Tabela 3

Zmiany liczby kwasowej w przechowywanych oliwach „extra virgin” [mg/1 g oliwy]
Changes of acid value in stored “extra virgin” olives [acid value mg /1g olive]

Oliwa <i>Olive</i>	Okres przechowywania — <i>Shelf life</i>			
	po zakupieniu <i>after buying</i>	3 miesiące <i>3 months</i>	6 miesięcy <i>6 months</i>	10 miesięcy <i>10 months</i>
A. Hiszpania	1,58 ± 0,11* e, 1**	1,87 ± 0,02 d, 2	1,93 ± 0,03 d, 2	1,99 ± 0,02 d, 2
B. Hiszpania	0,33 ± 0,05 a, 1	0,34 ± 0,00 a, 1 2	0,44 ± 0,00 a, 2 3	0,47 ± 0,02 a, 3
C. Grecja	1,01 ± 0,00 c, 1	1,09 ± 0,03 b, 1	1,12 ± 0,00 b, 1	1,12 ± 0,00 b, 1
D. Grecja	1,66 ± 0,17 e, 1	1,26 ± 0,03 c, 1	1,45 ± 0,00 c, 2	1,53 ± 0,02 c, 2 3
E. Włochy	1,21 ± 0,08 d, 1	1,26 ± 0,03 c, 1	1,39 ± 0,05 c, 2	1,40 ± 0,00 c, 2
F. Francja	0,83 ± 0,15 b, 1	1,03 ± 0,02 b, 2	1,03 ± 0,03 b, 2	1,09 ± 0,05 b, 2

* Dane przedstawiają wartości średnie z dwóch serii, trzech powtórzeń i odchylenie standardowe
Data presents mean values from two series, three replicates, and standard deviation

** Wartości oznakowane różnymi małymi literami w kolumnie dotyczą producentów oliwy, a cyfry dotyczą okresu przechowywania i różnią się statystycznie przy poziomie istotności $p \leq 0,05$
The values marked different small letters in columns concern to different producers of olive oils and arabic numerals in lines concern to shelf life and are significantly different, at $p \leq 0.05$

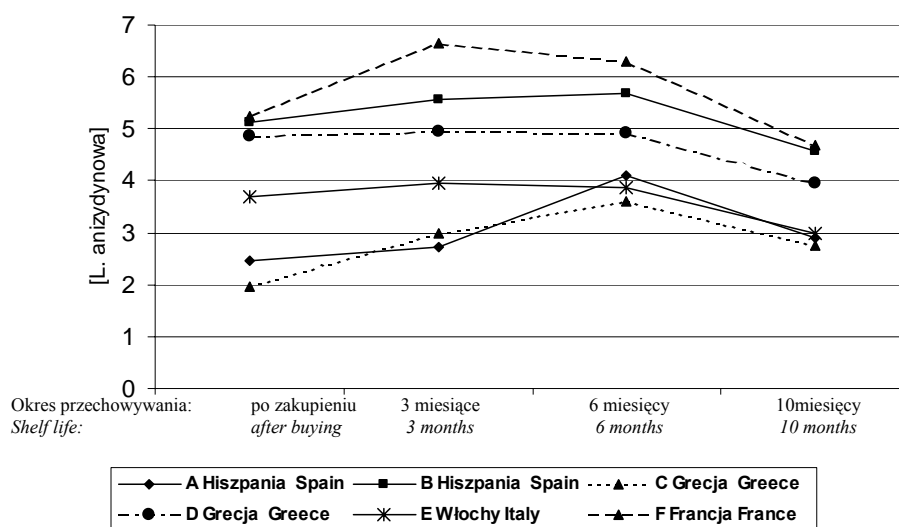
ogólny stopień utlenienia tłuszczów. Jego wartości są zatem odzwierciedleniem zmian łącznej zawartości nadtlenków oraz wtórnych produktów utleniania. Dlatego też najmniejsze wartości wskaźnika TOTOX wykazywały oliwy charakteryzujące się najniższymi wartościami zarówno liczby nadtlenkowej, jak i anizydynowej (tab. 4).

Tabela 4

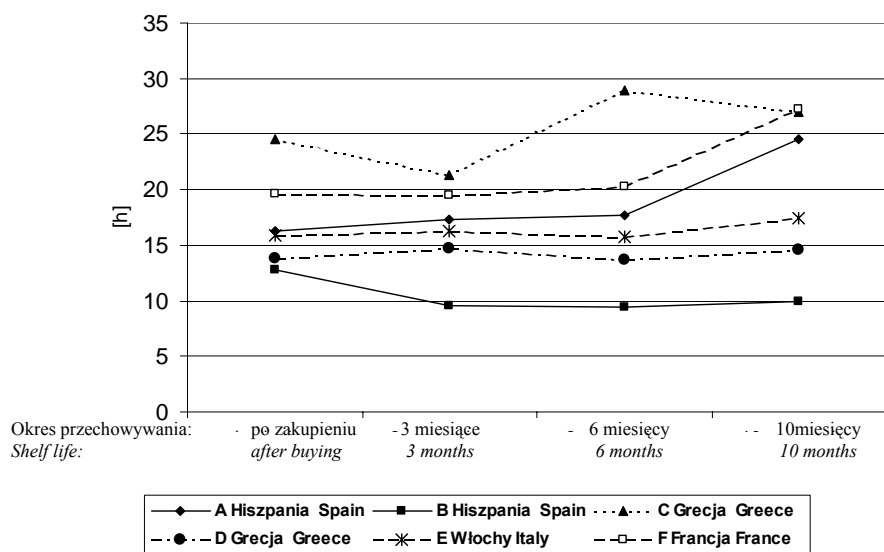
Zmiany wartości wskaźnika oksydacji TOTOX w oliwach „extra virgin”
Changes of TOTOX index in “extra virgin” olives

Oliwa <i>Olive</i>	Okres przechowywania — <i>Shelf life</i>			
	po zakupieniu <i>after buying</i>	3 miesiące <i>3 months</i>	6 miesięcy <i>6 months</i>	10 miesięcy <i>10 months</i>
A. Hiszpania	24,59* a, 1	22,58 a, 1	26,18 a, 1	24,00 a, 1
B. Hiszpania	26,49 a, 1	41,97 c d, 2	49,51 d e, 3	39,22 c, 2
C. Grecja	36,41 b, 1 2	43,46 f, 3	40,52 b c, 2 3	31,44 b, 1
D. Grecja	43,08 c, 2	42,88 d, 2	46,03 c d, 2	35,25 b c, 1
E. Włochy	36,28 b, 1	35,98 b c, 1	52,42 e, 2	36,96 b c, 1
F. Francja	37,89 b c, 1 2	33,32 b, 1	40,30 b c, 2	33,18 b c, 1

* Wartości oznakowane różnymi małymi literami w kolumnie dotyczą producentów oliwy, a cyfry dotyczą okresu przechowywania i różnią się statystycznie przy poziomie istotności $p \leq 0,05$
The values marked different small letters in columns concern to different producers of olive oils and arabic numerals in lines concern to shelf life and are significantly different, at $p \leq 0.05$



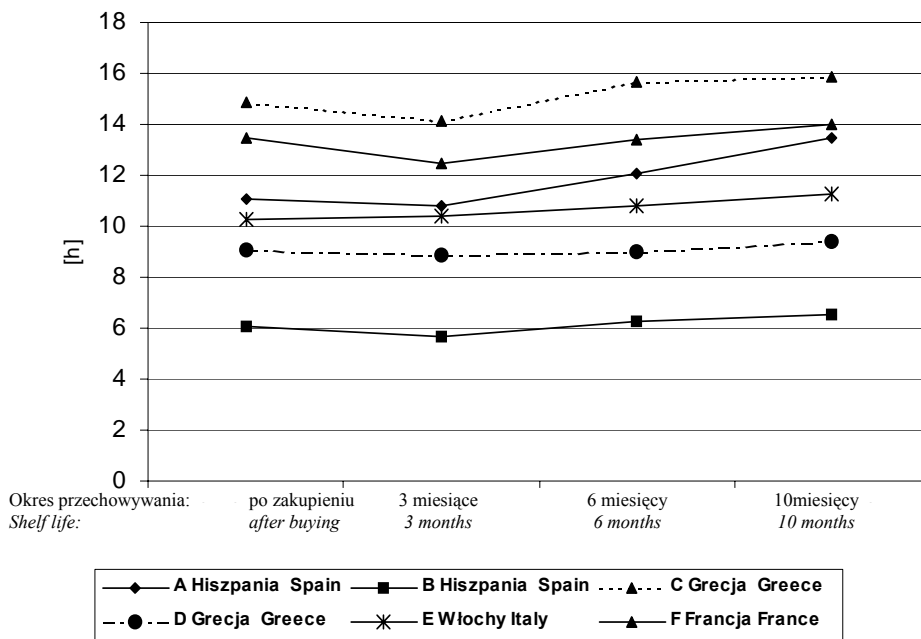
Rys. 1. Zmiany wartości liczby anizydynowej w przechowywanych oliwach „extra virgin” — *Anizidine value of stored “extra virgin” olives*



Rys. 2. Stabilność oksydacyjna oliwy „extra virgin” mierzona w aparacie Rancimat — *Oxidative stability of “extra virgin” olives in Rancimat*

Zmiany stabilności oksydacyjnej oliw z oliwek badane w aparacie Rancimat przedstawiono na rysunku 2. Największą stabilnością bezpośrednio po zakupieniu charakteryzowała się oliwa C (25,4 h), a następnie oliwa F (19,65 h). Średnią stabilność wykazywała oliwa A (16,25 h) oraz E (15,95 h), zaś małą oliwa D (13,8 h) i B (12,75 h). Natomiast w próbach badanych po 3 i 6 miesiącach przechowywania stwierdzono wzrost stabilności oliwy C (28,9 h), F (20,3 h) oraz A (17,75 h). Zmniejszenie okresu indukcji obserwowano w przypadku oliwy E (15,7 h), D (13,65 h) i B (9,48 h). Badania przeprowadzone po 10 miesiącach przechowywania prób w zmiennych warunkach, wykazały, że wszystkie oliwy, z wyjątkiem oliwy C, wykazywały zwiększenie stabilności oksydacyjnej, przy czym najbardziej stabilna była oliwa F (27,3 h).

Zmiany stabilności oksydacyjnej prób oliwy w aparacie Oxidograph przedstawiono na rys. 3. Podobnie jak w teście Rancimat, najdłuższym okresem indukcji, bezpośrednio po zakupieniu, charakteryzowała się oliwa C (14,85 h) i F (13,5 h). Nieco mniej stabilna była oliwa A i E, odpowiednio 11,05 h i 10,25 h, a najmniej oliwa D oraz B, odpowiednio 9,05 h i 6,05 h. Prawie we wszystkich badanych próbach po 3 miesiącach ich przechowywania nastąpiło nieznaczne zmniejszenie stabilności oksydacyjnej, zaś po 6 miesiącach obserwowano niewielki jej wzrost. Oliwy badane tym testem po 10 miesiącach przechowywania wykazały również



Rys. 3. Stabilność oksydacyjna oliwy „extra virgin” mierzona w aparacie Oxidograph — Oxidative stability of "extra virgin" olives in Oxidograph

wzrost stabilności oksydacyjnej. Najbardziej stabilna była grecka oliwa C (15,9 h), następnie francuska F (14,0 h) i hiszpańska A (13,5 h). Należy tutaj podkreślić, że wszystkie oliwy z oliwek charakteryzowały się wysoką stabilnością oksydacyjną, co stwierdził także w swoich badaniach Krygier i in. (1998). W przypadku omawianych oliw jednakże stabilność oksydacyjna była bardzo zróżnicowana. Nie stwierdzono również bezpośredniego związku pomiędzy zawartością nadtlenków i stabilnością oksydacyjną prób. Heś i in. (2001) uważają, że w przyspieszonych testach stabilności oleju (badania w aparacie Rancimat i Oxidograph), na skutek podwyższonej temperatury i zwiększonego dostępu tlenu do próby, okres indukcyjny procesu utleniania ulega wyraźnemu skróceniu. Dlatego też w normalnych warunkach stabilność oksydacyjna badanych oliw byłaby znacznie większa.

Również Ratusz i Krygier (1997) podkreślają zasadniczy wpływ temperatury na tempo zmian oksydacyjnych zachodzących w oleju rzepakowym tłoczonym na zimno. Przeprowadzone badania wykazały także istotny wpływ temperatury i przede wszystkim światła na szybkość tych zmian w badanych oliwach. Świadczyło o tym szczególnie zaobserwowane zjawisko ponownego wzrostu stabilności oksydacyjnej, jak również poprawa wszystkich wskaźników jakościowych badanych oliw po dodatkowym 4-miesięcznym ich przechowywaniu w obniżonej temperaturze i bez dostępu światła. Fakt ten można wytłumaczyć, jak już wspomniano, regeneracją naturalnych przeciwutleniaczy, która nastąpiła w czasie przechowywania oliw z oliwek w tych zmienionych warunkach.

Wszystkie próby oliwy oceniane organoleptycznie bezpośrednio po ich zakupieniu wykazywały właściwą klarowność, oliwkową, charakterystyczną barwę, specyficzny, przyjemny, niekiedy nieco gorzkawy smak oraz zapach typowy dla oliwek. Po 6 miesiącach przechowywania jedynie w dwóch z badanych olejów (B i E) stwierdzono lekko jełki smak i zapach, który nie ustąpił po zmianie warunków dalszego składowania analizowanych oliw. Ponadto w badaniach organoleptycznych przeprowadzonych po 10 miesiącach przechowywania, stwierdzono mniejszą intensywność smaku i zapachu wszystkich analizowanych prób.

Podsumowanie

- Wskaźniki jakościowe badanych prób oliwy „extra virgin” bezpośrednio po zakupieniu odpowiadały wymaganiom normy, świadcząc o dobrej jakości.
- Po 6 miesiącach przechowywania oliwy w temperaturze 22°C i ekspozycji na światło (warunki handlowe), dwie spośród badanych prób (B i E) wykazały liczbę nadtlenkową przekraczającą wartość dopuszczalną w normach jakościowych oraz charakteryzowały się lekko jełkim smakiem i zapachem.

- Zmienne warunki przechowywania oliwy (6 miesięcy w temperaturze 22°C z ekspozycją na światło oraz 4 miesiące w temperaturze 16–18°C i bez dostępu światła) pozwoliły na zachowanie badanych wskaźników jakościowych wszystkich rodzajów oliwy na poziomie zgodnym z normami. Zwiększyła się również stabilność oksydacyjna oliwy w stosunku do prób badanych po 6 miesiącach przechowywania w temperaturze 22°C.
- Przeprowadzone badania wskazują, iż oliwy poddawane wielomiesięcznemu przechowywaniu powinny być składowane w niższej temperaturze niż pokojowa oraz bez dostępu światła. W warunkach handlowych okres ich przechowywania powinien zostać skrócony.

Literatura

- Addis P.B., Warner G.J. 1991. The potential health aspects of lipid oxidation products in food. In: Free radicals and food additives (ed. Auroma O.I., Halliwell B.), Taylor and Francis, London, 77-119.
- Di Giovacchino L., Mucciarella M.R., Costantini N., Ferrante M.L., Surrichio G. 2002. Use of nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. *JAOCS*, 79 (4): 339-344.
- Eriksson C.E. 1987. Oxidation of lipids in food systems. In: Autoxidation of unsaturated lipids (ed. Chan H.W.S.), Academic Press, London, 207-231.
- Fitch-Haumann B. 1996. Mediterranean product. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, 7 (9): 890-903.
- Frankel E.N. 1996. Oxidation of polyunsaturated lipids and its nutritional consequences. *Oils-Fats-Lipids 1995, Proceedings of the 21st World Congress of the ISF*, vol. 2, PJ Barnes and Associates, Bridgwater, 265-269.
- Gutiérrez F., Villafranca M.J., Castellano J.M. 2002. Changes in the main components and quality indices of virgin olive oil during oxidation. *JAOCS*, 79 (7): 669-675.
- Grzymisławski M. 2000. Żywnienie w cukrzycy. W: Żywnienie człowieka zdrowego i chorego. PWN, Warszawa, red. Hasik J., Gawęcki J.
- Hasik J. 2000. Żywnienie a nowotwory. W: Żywnienie człowieka zdrowego i chorego. PWN, Warszawa, red. Hasik J., Gawęcki J.
- Hęś M., Korczak J., Nogala-Kałucka M., Jędrusek-Golińska A., Gramza A. 2001. Przydatność przyspieszonych metod badania trwałości stabilizowanego oleju rzepakowego. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXII: 515-526.
- Janitz W., Grzeškowiak B., Korczak J., Berghofer E. 1990a. Einfluss technologischer Massnahmen auf die Reaktionen oxidiertes Fette mit Fleischproteinen. II. Naehwertveraenderungen. *Fleischwirtschaft*, 70: 600-604.
- Janitz W., Pyrcz J., Flaczyk E., Berghofer E. 1990b. Einfluss technologischer Massnahmen auf die Reaktionen oxidiertes Fette mit Fleischproteinen. Aenderung der "in vitro" Proteinverdaulichkeit und der Empfindlichkeit des Bindegewebes gegenueber Thermohydrolyse. *Fleischwirtschaft*, 70: 345-347.

- Krygier K., Ratusz K., Supel B. 1995. Jakość i stabilność olejów tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XVI: 307-313.
- Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kielt I., Grześkiewicz S., Obiedziński M. 1998. Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XIX: 573-591.
- Kubow S. 1990. Toxicity of dietary lipid peroxidation products. *Trends in Food Sci. and Technol.*, 1: 67-71.
- Lee K.H., Jung M.Y., Kim S.Y. 1997. Quenching mechanism and kinetics of ascorbyl palmitate for the reduction of the photosensitized oxidation of oils. *JAACS*, 74 (9): 1053-1057.
- Lennen R., Roodenburg A.J.C., Vissers M.N., Schuurbiers J.A.E., Van Putte K.P.A.M., Wiseman S.A., Van de Put F.H.M.M. 2002. Supplementation of plasma with olive oil phenols and extracts: influence on LDL oxidation. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (5): 1290-1297.
- Morelló J-R., Motilva M-J., Tovar M-J., Romero M-P. 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chem.*, 85: 357-364.
- Ratusz K., Krygier K. 1997. Wpływ temperatury i dodatku przeciwutleniacza naturalnego na zmiany oksydacyjne oleju rzepakowego tłoczonego na zimno. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XVII: 467-475.
- Sanders T.A.B. 1989. Nutritional aspects of rancidity. In: *Rancidity in foods* (ed. Allen J.C., Hamilton R.J.), Elsevier, London, 125-139.
- Stark A.H., Madar Z. 2002. Olive oil as a functional food: epidemiology and nutritional approaches. *Nutr. Rev.*, 6 (60): 170-176.
- Wąsowicz E. 1984. Szybka metoda oznaczania kwasu erukowego w nasionach rzepaku. *Przem. Spoż.*, XXXVIII: 353-355.
- Wysocki H., Wierusz-Wysocka B. 2000. *Żywnienie w chorobach serca i naczyń*. W: *Żywnienie człowieka zdrowego i chorego*. PWN, Warszawa, red. Hasik J., Gawęcki J.
- Ziemlański Ś. 2001. Żywnienie a choroby cywilizacyjne. *Żywnienie człowieka i metabolizm*, XXVIII, Suplement: 589-604.
- PN-93/A-86926 Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu TOTOX.
- PN-ISO 660:1998 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- PN-ISO 3960:1993 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- PN-EN ISO 6885:2001 Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- PN-62/A-86928 Oliwa z oliwek. Oznaczanie wskaźnika Belliera.
- BN-91/8052-01 Oliwy z oliwek.