

PORÓWNANIE JAKOŚCI OLEJU RZEPAKOWEGO TŁOCZONEGO NA ZIMNO I RAFINOWANEGO

Magdalena Zychnowska, Monika Pietrzak, Krzysztof Krygier
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Celem niniejszej pracy było porównanie jakości handlowych olejów: rzepakowego rafinowanego oraz tłoczonego na zimno w końcowym okresie ich przydatności do spożycia. Oznaczono liczbę kwasową, nadtlenkową, anizydynową, wskaźnik Totox, stabilność oksydacyjną w teście Rancimat oraz spektrofotometrycznie barwę. Przeprowadzono również sensoryczne badania konsumenckie. Wykazano, że oleje rafinowane, w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno, zawierały mniej wolnych kwasów tłuszczowych, ale więcej aldehydów. Zawartość nadtlenków była wysoka zarówno w przypadku olejów tłoczonych na zimno, jak i rafinowanych. Wskaźnik Totox, wyrażający ogólny stopień utlenienia, był wysoki i u większości olejów w końcowym okresie przydatności do spożycia przekroczył graniczny poziom. Oznacza to, że ich okresy przydatności do spożycia nie były ustalone prawidłowo. Wykazano niską stabilność oksydacyjną badanych olejów. Ocena konsumencka wykazała, że oleje rafinowane mają wyższą jakość od olejów tłoczonych na zimno.

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, oleje rafinowane, tłoczenie na zimno, rafinacja, jakość olejów

WSTĘP

Współczesny konsument, w obliczu powszechnej dostępności produktów spożywczych na rynku, coraz większą wagę przywiązuje do tego, aby spożywać produkty minimalnie przetworzone. Coraz częściej sięga po żywność o właściwościach prozdrowotnych, tzw. żywność funkcjonalną, do której można zaliczyć olej rzepakowy [Obiedzińska i Waszkiewicz-Robak 2012]. Olej ten jest ceniony ze względu na bardzo

korzystny żywieniowo skład kwasów tłuszczowych, związany przede wszystkim z najniższą zawartością kwasów tłuszczowych nasyconych w powszechnie spożywanych w Polsce olejach oraz wysoką zawartością niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny omega-3, deficytowej w polskiej diecie. Olej rzepakowy zawiera również substancje bioaktywne: tokoferole, sterole, związki fenolowe, karotenoidy, fosfolipidy pozytywnie oddziałujące na organizm człowieka. Wymienione zalety oleju rzepakowego wskazują na jego wysoką wartość żywieniową [Wroniak 2012].

Powstaje jednak pytanie: Jeśli olej rzepakowy, to jaki? Konsumentom są postawieni przed wyborem oleju rzepakowego tłoczonego na zimno, uzyskanego jedynie w wyniku obróbki mechanicznej, lub oleju rafinowanego, który w procesie produkcyjnym poddawany jest działaniu wysokiej temperatury i substancji chemicznych. Metoda pozyskiwania wpływa na występowanie różnic w składzie chemicznym, właściwościach fizyko-chemicznych, a przede wszystkim w cechach organoleptycznych olejów. Oleje tłoczone na zimno przewyższają rafinowane pod względem wartości żywieniowej, wątpliwości budzi jednak problem z utrzymaniem stałej jakości tych olejów. Olej rzepakowy tłoczony na zimno, jako produkt naturalny, spotyka się z coraz większym zainteresowaniem konsumentów, także na rynku polskim [Wroniak i Krygier 2006, Wroniak i in. 2008].

Celem pracy było porównanie jakości czterech olejów rzepakowych rafinowanych oraz czterech olejów rzepakowych tłoczonych na zimno.

MATERIAŁ I METODY

Spośród dostępnych w sklepach warszawskich olejów wybrano cztery oleje rzepakowe rafinowane oraz cztery oleje z nasion tłoczonych na zimno, w tym ekologiczny (tab. 1).

Wszystkie oleje znajdowały się w końcowym okresie przydatności do spożycia. Dlatego końcowym, ponieważ postanowiono zbadać, czy deklarowany okres przydatności do spożycia jest odpowiedni, tzn. czy jakość olejów pozostaje w zakresie obowiązujących wymagań.

Próbki oleju badano zgodnie z polskimi normami, oznaczając: stabilność oksydacyjną w teście Rancimat w temperaturze 120°C [PN-ISO 6886:2009], liczbę kwasową (LK) [PN-EN ISO 660:2010], liczbę nadtlenkową (LOO) [PN-EN ISO 3960:2009], liczbę anizydynową (LA) [PN-EN ISO 6885:2001]; wyznaczono wskaźnik Totox ($\text{Totox} = 2 \times \text{LOO} + \text{LA}$). Barwę oznaczono spektrofotometrycznie [PN-A-86934:1995].

Sensoryczne badania konsumenckie olejów przeprowadził 12-osobowy zespół, określając: smak, zapach, barwę oraz klarowność (zastosowano metodę skali hedonicznej, gdzie skalę stanowił odcinek o długości 10 cm – 10 jednostek umownych). Konsumentom mogli ponadto zgłaszać uwagi dotyczące jakości ocenianych próbek [Barylko-Pikielna i Matuszewska 2009].

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą programu Statgraphics 5.1, stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA).

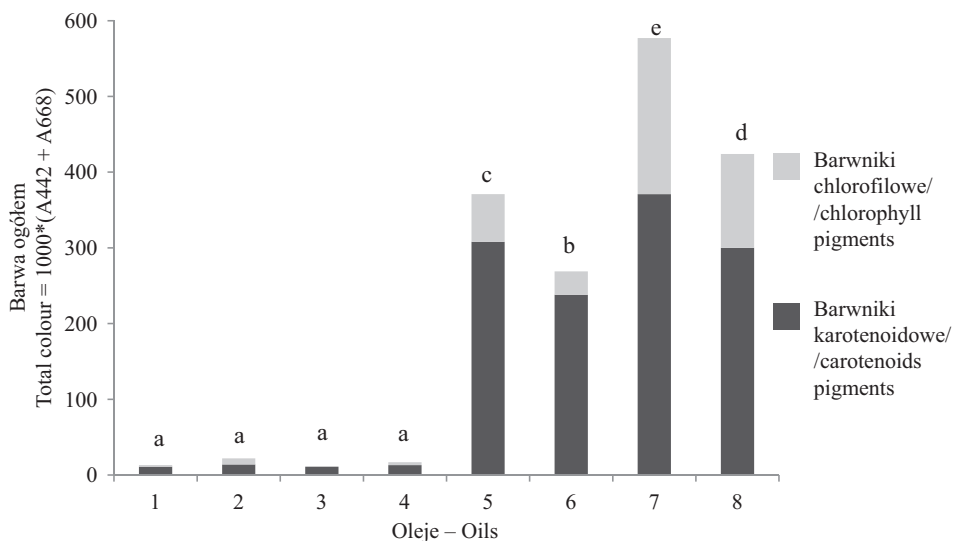
Tabela 1. Charakterystyka handlowa olejów rzepakowych tłoczonych na zimno i rafinowanych
 Table 1. The market characteristics of cold – pressed rapeseeds oils and refined oils

Oleje Oils	Termin przydatności do spożycia Best for period	Pojemność oraz rodzaj opakowania Container and Package material	Informacje zawarte na etykiecie Information on the label
Oleje rafinowane – Refined oils			
1	30.05.2013	0,9 dm ³ PET	Przechowywać w miejscu chłodnym i oświetlonym światłem rozproszonym Keep in a cool place and lit scattered light
2	18.06.2013	1 dm ³ PET	Przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu Keep in a cool and dark place
3	19.06.2013	1 dm ³ PET	Przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu Keep in a cool and dark place
4	21.06.2013	1 dm ³ PET	Przechowywać w ciemnym i chłodnym miejscu Keep in a dark and cool place
Oleje tłoczone na zimno – Cold-pressed rapeseeds			
5	16.06.2013	0,5 dm ³ Zielone szkło Green glass	Produkt rolnictwa ekologicznego; Trwałość oleju 6 miesięcy przy przechowywaniu w 5–10°C; Dystrybucja tylko z lodówek Product of organic agriculture; The oil stability is 6 months when it is stored in temperature 5–10°C; Distribution only from fridges
6	30.06.2013	0,5 dm ³ Brązowe szkło Brown glass	Przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu; Po otwarciu należy spożyć przed upływem jednego miesiąca Keep in a cool and dark place; Once opened, consume before one month
7	05/2013	0,25 dm ³ Zielone szkło Green glass	Przechowywać w chłodnym i ciemnym miejscu Keep in a cool and dark place
8	30.06.2013	0,75 dm ³ Zielone szkło Green glass	Produkt niefiltrowany; Przechowywać w suchym i zaciemnionym miejscu Unfiltered product; Keep in a dry and dark place

WYNIKI I DISKUSJA

Sensoryczne badania konsumenckie wykazały istotne różnice w barwie badanych olejów. Oleje rafinowane charakteryzowała barwa jasnożółta, z kolei tłoczone na zimno żółta do ciemnożółtej. Analizując barwę oznaczoną spektrofotometrycznie stwierdzono, że oleje tłoczone na zimno charakteryzowały się dużo ciemniejszą barwą niż oleje rafinowane, co potwierdzono również w ocenie konsumenckiej olejów. Najciemniejszym olejem okazał się olej tłoczony na zimno nr 7 (najwyższa wartość barwy ogółem – rysunek 1). Najjaśniejszą barwą charakteryzowały się oleje rafinowane nr 3 oraz 4.

We wszystkich analizowanych olejach zawartość barwników karotenoidowych przeważała nad barwnikami chlorofilowymi. Jednak w przypadku olejów z nasion tłoczonych na zimno udział karotenoidów był zdecydowanie wyższy. Oleje rafinowane charakteryzowały się znikomymi ilościami barwników chlorofilowych.



Rys. 1. Barwa olejów oznaczona spektrofotometrycznie (a, b, ... – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie na poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$)

Fig. 1. Spectrophotometric colour of oils (a, b, ... – mean values denoted by various letters differ statistically significantly at level of significance $\alpha \leq 0.05$)

Zawartość barwników karotenoidowych oraz chlorofilowych w olejach roślinnych zależy od gatunku i dojrzałości surowców, a także od metody ich pozyskiwania [Wroniak i in. 2006a]. Niska wartość barwy ogółem olejów rafinowanych potwierdza, że proces rafinacji znacznie zmniejsza zawartość barwników w olejach [Krygier i in. 1995].

Stwierdzono, iż oleje rzepakowe rafinowane i tłoczone na zimno różnią się pod względem smaku i zapachu. Oleje rafinowane charakteryzowały się smakiem „słabo wyczuwalnym”, a w przypadku olejów z nasion tłoczonych na zimno smak gorzki i kwaśny był „wrażnie wyczuwalny”. Oleje z nasion tłoczonych na zimno cechowały się dużo intensywniejszym zapachem niż oleje rafinowane.

Nie stwierdzono istotnych różnic w klarowności olejów rafinowanych i tłoczonych na zimno. Analizowane oleje, poza olejem tłoczonym na zimno nr 7, zostały określone jako klarowne. Olej nr 7 wykazywał zmętnienie w temperaturze pokojowej. Zmętnienie mogło być spowodowane obecnością wody lub innych zanieczyszczeń naturalnych [Wroniak i in. 2006a]. Charakterystykę chemiczną badanych olejów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka olejów rzepakowych tłoczonych na zimno i rafinowanych

Table 2. The cold – pressed rapeseeds oils and refined oils characteristics

Cecha – Feature	Oleje – Oils							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Liczba kwasowa (LK) Acid value [mg KOH·g ⁻¹]	0,22 ^a	0,33 ^a	0,34 ^a	0,22 ^a	3,15 ^d	2,38 ^c	5,17 ^e	1,35 ^b
Liczba nadtlenkowa (LOO) Peroxide value [meq O ₂ ·kg ⁻¹]	7,33 ^{de}	4,84 ^{ab}	5,14 ^{bc}	8,42 ^e	6,98 ^{de}	7,03 ^{de}	6,52 ^{cd}	3,29 ^a
Liczba anizydynowa (LA) Anisidine value	3,85 ^c	2,08 ^b	1,94 ^b	1,68 ^b	0,60 ^a	0,76 ^a	1,81 ^b	0,25 ^a
Totox	18,51 ^d	11,76 ^b	12,21 ^b	18,52 ^d	14,56 ^c	14,82 ^c	14,85 ^c	6,81 ^a
Czas indukcji Induction time [h]	3,98 ^{cd}	3,81 ^{abc}	3,89 ^{bc}	3,61 ^{ab}	4,23 ^{de}	4,33 ^e	3,53 ^a	3,66 ^{abc}

Wartości oznaczone tą samą literą w wierszu nie różnią się istotnie statystycznie przy $\alpha \leq 0,05$.

Values marked by the same letter in a row are not different at $\alpha \leq 0,05$.

Liczba kwasowa (LK), określająca ilość wolnych kwasów tłuszczowych [Wroniak i in. 2006a], olejów z nasion rzepaku tłoczonych na zimno wahała się od 1,35 do 5,17 mg KOH·g⁻¹, w olejach rafinowanych od 0,22 do 0,34 mg KOH·g⁻¹ (tab. 2). Oleje rzepakowe rafinowane charakteryzowały się niższymi wartościami liczby kwasowej niż oleje rzepakowe tłoczone na zimno. W procesie rafinacji wolne kwasy tłuszczowe są skutecznie usuwane z oleju, co znajduje odzwierciedlenie w niskich wartościach liczb kwasowych olejów rafinowanych [Wroniak i in. 2008].

Wymóg określony w Codex Alimentarius (liczba kwasowa: 0,6 mg KOH·g⁻¹ w olejach rafinowanych oraz 4 mg KOH·g⁻¹ w olejach tłoczonych na zimno) został spełniony przez większość zbadanych próbek olejów. Tylko wartość LK jednego z olejów tłoczonych na zimno (nr 7) przekroczyła podane wartości. Uzyskane wyniki w olejach rafinowanych były zbliżone do wyników dostępnych w literaturze, a w olejach tłoczonych na zimno wartości te były nieco wyższe od wyników uzyskanych przez innych badaczy [Wroniak i in. 2006b, Wroniak i in. 2008], ale badane oleje były w końcowym okresie przydatności do spożycia.

Liczba nadtlenkowa (LOO), będąca miarą zawartości nadtlenków występujących jako pierwotne produkty utlenienia oleju [Wroniak i Brylska 2006], wahała się w zakresie od 3,29 do 8,42 meq O₂·kg⁻¹ oleju. Nie wykazano znaczących różnic lub zależności związanych z metodą pozyskiwania oleju, gdyż zarówno oleje rafinowane, jak i tłoczone

na zimno charakteryzowały się stosunkowo wysokimi wartościami LOO (tab. 2). Żaden z olejów nie przekroczył limitu określonego w Codex Alimentarius ($10 \text{ meq O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ w olejach rafinowanych oraz $15 \text{ meq O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ w olejach tłoczonych na zimno). W odniesieniu do polskiej normy ($5 \text{ meq O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ w olejach rafinowanych oraz $10 \text{ meq O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ w olejach tłoczonych na zimno – PN-EN ISO 3960:2009), żaden z olejów tłoczonych na zimno nie przekroczył określonego limitu, z kolei spośród olejów rafinowanych dopuszczalnego limitu nie przekroczył jedynie olej nr 2.

Analizowane oleje były produktami handlowymi, wobec czego nie są znane warunki postępowania z olejami w łańcuchu dostaw. Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi, należy wziąć pod uwagę, że rozbieżności zaobserwowane w oznaczonej ilości nadtlenków mogą świadczyć o różnym stopniu utlenienia olejów w momencie ich badania [Wroniak i Brylska 2006]. Oleje zbadano około sześć do ośmiu tygodni (olej nr 7 dwa tygodnie) przed upływem terminu przydatności do spożycia, co było prawdopodobnie przyczyną uzyskania w badaniach wysokich wartości LOO.

Liczba anizydynowa (LA) jest miarą zawartości wtórnych produktów utlenienia. Liczba ta, wskazując zawartość aldehydów, pozwala stwierdzić rzeczywisty stan oleju i wnioskować o jego stabilności [Wroniak i in. 2006a]. Zgodnie z zaleceniami polskiej normy wartość LA w olejach rafinowanych nie powinna przekraczać 8 jednostek [PN-EN ISO 6885:2001]. W olejach rafinowanych wartości LA (tab. 2) mieściły się w przedziale od 1,68 do 3,85, a w olejach tłoczonych na zimno od 0,25 do 1,81. Oleje tłoczone na zimno charakteryzowały się dużo niższymi wartościami LA w stosunku do olejów rafinowanych. W badaniach Wroniak i innych [2008] uzyskano podobne zależności.

Stwierdzono, że oleje rafinowane zawierały więcej wtórnych produktów utlenienia. Różnice wynikały z odmienności metod otrzymywania olejów. Proces rafinacji (zwłaszcza etap dezodoryzacji) sprzyja powstawaniu wtórnych produktów utlenienia. Oleje tłoczone na zimno wyróżniają się dużo niższą LA niż oleje rafinowane, gdyż w procesie ich tłoczenia nie stosuje się wysokiej temperatury [Makareviciene i Janulis 1999, Wroniak i in. 2006a].

Wskaźnik oksydacji (Totox) w sposób umowny wyraża ogólny stopień utlenienia olejów [Tańska i Rotkiewicz 2003]. Przyjmuje się, że graniczny poziom determinujący dobrą jakość olejów, to wartość wskaźnika Totox równa 10 [Wroniak i in. 2006a]. Wartość wskaźnika Totox dla olejów rafinowanych wahała się od 11,76 do 18,52, a w olejach tłoczonych na zimno od 6,81 do 14,85. Spośród badanych olejów (tab. 2) tylko jeden (nr 8) zachował cechy produktu dobrego jakościowo. Pozostałe oleje można uznać za produkty o niedostatecznej jakości.

Przyczyną złej jakości olejów przed ich końcem przydatności do spożycia może być niewłaściwe przechowywanie olejów w czasie dystrybucji lub nieodpowiednie warunki ich otrzymywania. Wysoki stopień utlenienia olejów tłoczonych na zimno mógł również wynikać ze złej jakości surowca [Wroniak i in. 2006a].

Stabilność oksydacyjna to bardzo ważny wyróżnik jakości, określający przydatność oleju do celów spożywczych [Wroniak i in. 2006a]. Stabilność oksydacyjną badanych olejów rzepakowych tłoczonych na zimno oraz rafinowanych przedstawiono w tabeli 2. Najdłuższymi czasami indukcji spośród olejów tłoczonych na zimno charakteryzował się olej nr 6 (4,33 h), a spośród olejów rafinowanych olej nr 1 (3,98 h). Niska wartość LOO nie wpłynęła istotnie na dłuższy czas indukcji olejów w teście Rancimat.

Zestawiając wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach z danymi literaturowymi [Wroniak i in. 2006a, Wroniak i in. 2006b, Koski i in. 2002, Kowalski i in. 2004] stwierdzono, że analizowane oleje charakteryzowały się stosunkowo krótkim czasem indukcji, jednak niedużo krótszym niż oleje oceniane przez innych badaczy. Należy podkreślić, że badane oleje znajdowały się w końcowym okresie przydatności do spożycia. Przeprowadzone badania wskazują na istotność różnic w stabilności oksydacyjnej olejów rafinowanych i tłoczonych na zimno.

WNIOSKI

1. Sensoryczne badania konsumenckie wskazują na wyższą jakość sensoryczną olejów rafinowanych w porównaniu z tłoczonymi na zimno, głównie ze względu na ich słabo wyczuwalny smak i zapach oraz mało intensywne barwę.

2. Oleje rafinowane zawierały mniej wolnych kwasów tłuszczowych w porównaniu z olejami tłoczonymi na zimno, ale więcej aldehydów. Zawartość nadtlenu była wysoka zarówno w przypadku olejów tłoczonych na zimno, jak i rafinowanych. Wskaźnik Totox, wyrażający ogólny stopień utlenienia, był wysoki i u większości olejów w końcowym okresie przydatności do spożycia przekroczył graniczny poziom. Oznacza to, że ich okresy przydatności do spożycia nie były ustalone prawidłowo.

3. Stabilność oksydacyjna olejów rafinowanych i tłoczonych na zimno w końcowym okresie przydatności do spożycia różniła się istotnie statystycznie na korzyść olejów tłoczonych na zimno.

LITERATURA

- Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I., 2009. Sensoryczne badania żywności. Podstawy, metody, zastosowania. Wyd. Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków, rozdz. 14–15.
- Codex Alimentarius, 2001. Codex Stan 210. Standard for named vegetable oils (ze zmianami 2011).
- Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wahala K., Heinonen M., 2002. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oils. *European Food Research and Food Technology* 214, 294–298.
- Kowalski B., Ratusz K., Kowalska D., Bekas W., 2004. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements. *European Journal of Lipid Science and Technology* 106, 165–169.
- Krygier K., Ratusz K., Supel B., 1995. Jakość i stabilność olejów tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste* 16, 307–313.
- Makareviciene V., Janulis P., 1999. Analiza jakości olejów jadalnych oraz obowiązkowe wymagania. *Tłuszcze Jadalne* 1-2, 15–31.
- Obiedzińska A., Waszkiewicz-Robak B., 2012. Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 1, 27–44.
- PN-A-86934:1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczanie barwy.
- PN-EN ISO 6885:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- PN-EN ISO 3960:2009. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenu.

- PN-EN-ISO 660:2010. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej oraz kwasowości.
- PN-ISO 6886:2009. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- Tańska M., Rotkiewicz D., 2003. Stopień przemian lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych. *Tłuszcze Jadalne* 3-4, 147–155.
- Wroniak M., 2012. Wartość żywieniowa olejów rzepakowych tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 6, 79–92.
- Wroniak M., Brylska L., 2006. Dostępność i jakość spożywczych olejów tłoczonych na zimno na rynku warszawskim. *Tłuszcze Jadalne* 3–4, 320–330.
- Wroniak M., Krygier K., 2006. Oleje tłoczone na zimno. *Przemysł Spożywczy* 7, 30–34.
- Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K., 2006a. Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 2, 46–58.
- Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M., 2006b. Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi. *Nauka. Technologia. Jakość* 1 Supl., 214–221.
- Wroniak M., Krygier K., Kaczmarczyk M., 2008. Comparison of the quality of cold-pressed and virgin rapeseed oils with industrially obtained oils. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 1 (58), 85–89.

THE COMPARISON OF THE QUALITY OF COLD-PRESSED AND FULLY REFINED RAPESEED OILS

Summary. The aim of this work was to compare the quality of commercial cold-pressed and fully refined rapeseed oils in the end of their best-before period. Acid value, peroxide value, anisidine value, Totox index, oxidative stability in Rancimat test, and spectrophotometric colour were determined. Consumer evaluation of oils was done. It was shown that refined rapeseed oils contained less free fatty acids and more aldehydes in comparison with the cold pressed one. The content of peroxides was high in both. Totox index which expressed the overall oxidation degree in most oils in the end of their best-before period crossed limit level. This means that the shelf-life periods were not set properly. It has been demonstrated that tested oils had low oxidative stability. Consumer evaluation of oils showed that refined oils have a higher quality than cold-pressed oils.

Key words: rapeseed oil, fully refined oils, cold-pressing, refining, quality of oils