

Małgorzata Tańska, Daniela Rotkiewicz, Marta Ambrosewicz

PORÓWNANIE TRWAŁOŚCI TŁOCZONYCH NA ZIMNO OLEJÓW LNIANEGO I RZEPAKOWEGO

Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Kierownik: prof. dr hab. *E. J. Borowska*

Określono potencjalną i rzeczywistą trwałość tłoczonych na zimno olejów lnianego i rzepakowego. Wykazano, że potencjalna trwałość oleju lnianego względem rzepakowego była trzykrotnie niższa. Wyniki testu termostatowego wskazały zdecydowanie szybszy wzrost zawartości nadtlenków w oleju lnianym, potwierdzając jego niższą trwałość rzeczywistą. Z kolei tempo konwersji nadtlenków w obu olejach, było porównywalne w pierwszej fazie testu, w końcowej natomiast zdecydowanie szybsze w oleju lnianym. Badania potwierdziły niższą trwałość oleju lnianego względem rzepakowego, aczkolwiek różnica między nimi była mniejsza od sugerowanej przez trwałość potencjalną.

Hasła kluczowe: potencjalna trwałość, rzeczywista trwałość, olej lniany, olej rzepakowy.

Key words: potential stability, real stability, linseed oil, rapeseed oil.

Oleje tłoczone na zimno, jako minimalnie przetworzone produkty naturalne, cieszą się coraz większą popularnością. Powodów tego można upatrywać we wzroście zainteresowania społeczeństwa wartością żywieniową tłuszczów, istotnie związanych z występowaniem chorób cywilizacyjnych (1, 2). Takie spośród nich, jak choroby układu krążenia i nowotworowe zależą m.in. od spożycia utlenionych tłuszczów wielonienasyconych oraz ich izomerów trans (3). Dobroczynna aktywność biologiczna tłuszczów wielonienasyconych związana jest z ich naturalną formą cis oraz z właściwą proporcją kwasów omega-6 do omega-3, która powinna mieścić się w zakresie od 5:1 do 1:1 (4, 5). W diecie współczesnego człowieka proporcja ta wynosi 16:1 (5). Spośród olejów roślinnych korzystną proporcję kwasu omega-6 do omega-3 posiadają oleje rzepakowy (2:1) (6), konopny (3:1) (7) oraz lniankowy (1:2 - 1:3) (8) i lniany (1:3,5 - 1:5) (9). Dwa ostatnie oleje cechują się przewagą kwasu omega-3 (α linolenowy), przez co mogą uzupełniać jego niedobory w diecie.

Na krajowym rynku tzw. zdrowej żywności, wśród olejów tłoczonych na zimno przeważa olej lniany wysokolinolenowy. Ze względu na wysoki udział wielonienasyconych kwasów tłuszczowych olej ten jest podatny na utlenianie i podczas przechowywania wymaga ochrony przed dostępem światła, ciepła, tlenu i wody (10, 11). Stabilność tłoczonego na zimno oleju rzepakowego jest uznawana za wyższą niż oleju lnianego (12). Obydwa oleje mają podobny udział kwasu linolowego (omega-6), ale w oleju lnianym jest kilkakrotnie więcej kwasu α -linolenowego (omega-3) (6, 9). Biorąc to pod uwagę za cel pracy przyjęto

porównanie potencjalnej i rzeczywistej trwałości tłoczonych na zimno olejów, lnianego i rzepakowego.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły olej lniany tłoczony na zimno zakupiony w sklepie, o aktualnym terminie przydatności do spożycia oraz olej rzepakowy tłoczony na zimno (temperatura oleju $< 40^{\circ}\text{C}$) w warunkach laboratoryjnych.

Potencjalną trwałość olejów oceniono wyznaczając wskaźnik utlenialności na podstawie składu kwasów tłuszczowych (tab. I) oznaczonego metodą chromatografii gazowej w aparacie FISON'S GC 8000 (13, 14). Wskaźnik utlenialności obliczono korzystając ze wzoru podanego przez *Cosgrove* i współpr. (15).

Tabela I. Skład kwasów tłuszczowych olejów

Table I. Fatty acid composition of oils

| Kwasy tłuszczowe | | Olej lniany | Olej rzepakowy |
|------------------|-------------------|-------------|----------------|
| palmitynowy | C _{16:0} | 5,87±0,12 | 4,70±0,06 |
| stearynowy | C _{18:0} | 5,01±0,05 | 1,87±0,03 |
| oleinowy | C _{18:1} | 21,16±0,22 | 65,45±0,23 |
| linolowy | C _{18:2} | 17,58±0,08 | 18,64±0,11 |
| α-linolenowy | C _{18:3} | 49,93±0,14 | 8,42±0,06 |
| arachidowy | C _{20:0} | 0,21±0,02 | 0,57±0,03 |
| eikozenowy | C _{20:1} | 0,18±0,02 | 0,12±0,02 |
| erukowy | C _{22:1} | 0,00±0,00 | 0,22±0,01 |
| inne | - | 0,06±0,01 | 0,01±0,00 |

Rzeczywistą trwałość olejów oceniono przy zastosowaniu testu termostatowego, prowadzonego w temperaturze $63^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ przez okres 8 dni (192 godziny). W pobieranych próbkach oznaczano liczbę nadtlenu (LOO) (16), anizydynową (LA) (17) oraz zawartość dienów (C₂) i trienów (C₃) (18). Barwę olejów określono wizualnie w warunkach temperatury pokojowej ($21\pm 1^{\circ}\text{C}$) oraz za pomocą cyfrowej analizy obrazu, wyrażając ją za pomocą składowych modelu HSI (19, 20).

Kinetykę utleniania podczas testu termostatowego opisano równaniami regresji na podstawie linii trendu i współczynnika determinacji (R^2). Zależności między wyróżnikami jakości olejów oceniono na podstawie wartości współczynników korelacji linowej *Pearsona* ($p \leq 0,05$), natomiast siłę związku wg umownej skali *Stanisza* (21).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Potencjalna trwałość badanych olejów różniła się. Wartość wskaźnika utlenialności oleju lnianego była 3-krotnie wyższa niż oleju rzepakowego (tab. II). Zakładając, zgodnie z deklaracją producentów, że trwałość oleju rzepakowego

tloczonego na zimno wynosi 6 miesięcy, można przyjąć, że trwałość oleju lnianego będzie wynosiła 2 miesiące.

Tabela II. Wskaźniki utleniałości olejów

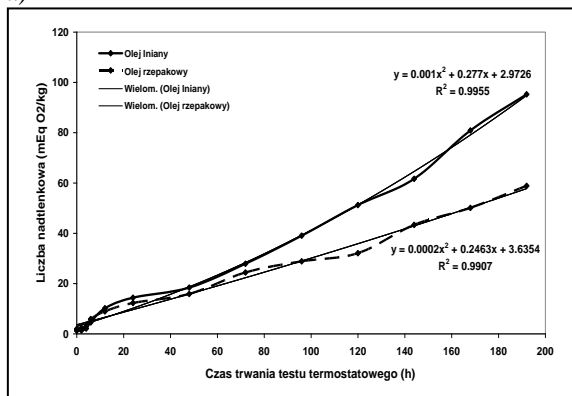
Table II. Oxidizability of oils

| Olej tłoczony na zimno | Wskaźnik utleniałości* [-] |
|------------------------|----------------------------|
| lniany | 1,18 |
| rzepakowy | 0,37 |

$$*(0,02 \cdot C_{18:1} + 1 \cdot C_{18:2} + 2 \cdot C_{18:3})/100$$

Wyjściowa liczba nadtlenkowa olejów była niska i wynosiła dla lnianego 1,24 mEq O₂/kg, a dla rzepakowego 1,6 mEq O₂/kg. Podczas testu termostatowego oleje utleniały się, przy czym tempo tworzenia wodoronadtlenków było wyższe w oleju lnianym (ryc. 1a). Po 12 h wartość LOO tego oleju przekroczyła dopuszczalną dla olejów tłoczonych na zimno wartość 10 mEq O₂/kg. W oleju rzepakowym krytyczna dla olejów tłoczonych na zimno zawartość wodoronadtlenków została przekroczona po 24 h (2).

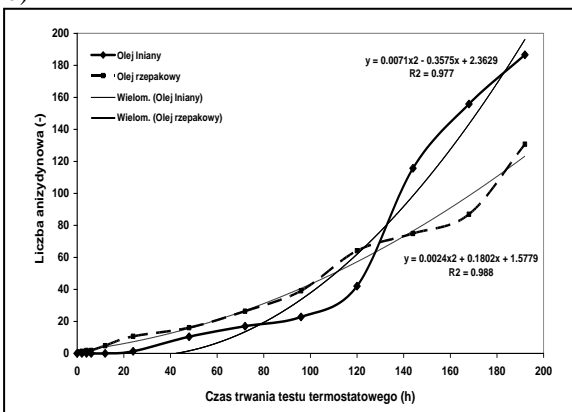
a)



Ryc. 1. Zmiany liczby nadtlenkowej (a) i anizydynowej (b) olejów.

Fig. 1. Changes in peroxide (a) and anisidine (b) values of oils.

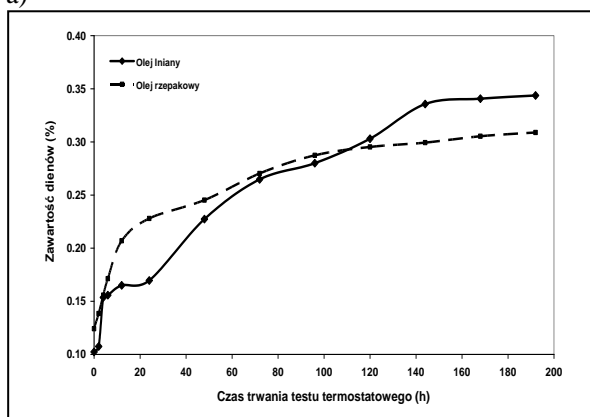
b)



Zawartość wtórnych produktów utlenienia w wyjściowych próbkach olejów była praktycznie bliska zeru (ryc. 1b). Podczas testu termostatowego w miarę upływu czasu, ich zawartość zwiększała się w obu olejach, aczkolwiek w niejednakowym tempie. W okresie pierwszych 120 h testu, niższe tempo wzrostu wartości LA miało miejsce w oleju lnianym. Podczas kolejnych 24 h wartość LA w tym oleju zwiększyła się prawie 3-krotnie (ryc. 1b). *Makareviciene* i *Janulis* (22) podają, że maksymalna wartość liczby anizydynowej olejów tłoczonych na zimno nie powinna przekraczać 3 jednostek. Z kolei w olejach rafinowanych wartość tej liczby nie powinna przekraczać 8 jednostek (23).

Zaobserwowane zmiany wartości liczby nadtlenkowej i anizydynowej w czasie opisano równaniami wielomianowymi 2-go stopnia (ryc. 1).

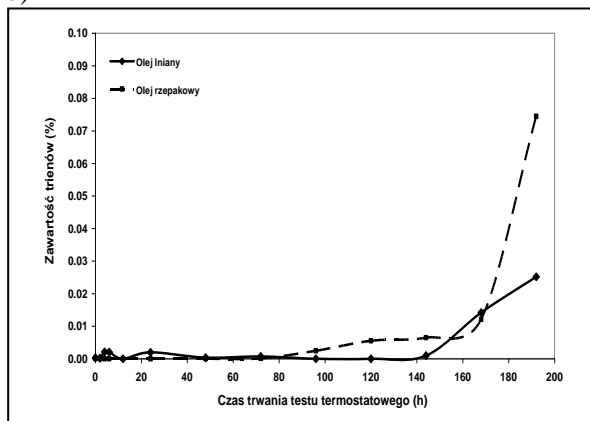
a)



Ryc. 2. Zmiany zawartości sprzężonych kwasów dienowych (a) i trienowych (b) olejów.

Fig. 2. Changes of conjugated dienes (a) and trienes (b) content in oils.

b)



Zawartość sprzężonych kwasów dienowych (ryc. 2a) w wyjściowych olejach lnianym i rzepakowym kształtowała się na zbliżonym poziomie (0,13 i 0,15%). W

trakcie trwania testu termostatowego zawartość dienów stopniowo zwiększała się w obu olejach, przy czym w początkowym okresie testu była niższa w oleju lnianym, następnie porównywalna z olejem rzepakowym, natomiast w końcowym okresie wyższa niż w oleju rzepakowym (ryc. 2a). Zróznicowanie w szybkości nagromadzenia się sprzężonych kwasów dienowych w termostatowanych olejach mogło wynikać z odmiennego składu w nich kwasów wielonienasyconych (tab. I), będących prekursorami kwasów sprzężonych (24).

Tabela III. Wizualne zmiany barwy olejów

Table III. Visual changes in colour of oils

| Czas trwania testu [h] | Barwa oleju lnianego | | | Barwa oleju rzepakowego | | |
|------------------------|----------------------|---------------|------------|-------------------------|---------------|------------|
| | odcień i nasycenie | intensywność | klarowność | odcień i nasycenie | intensywność | klarowność |
| 0 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | c. żółty | b. intensywna | klarowny |
| 2 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | c. żółty | b. intensywna | klarowny |
| 4 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | c. żółty | b. intensywna | klarowny |
| 6 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | c. żółty | b. intensywna | klarowny |
| 12 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | żółty | b. intensywna | klarowny |
| 24 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | żółty | b. intensywna | klarowny |
| 48 | złoto żółty | b. intensywna | klarowny | żółty | intensywna | klarowny |
| 72 | żółty | intensywna | klarowny | żółty | intensywna | klarowny |
| 96 | j. żółty | intensywna | klarowny | j. żółty | intensywna | klarowny |
| 120 | j. żółty | m. intensywna | klarowny | j. żółty | m. intensywna | klarowny |
| 144 | j. cytrynowy | m. intensywna | klarowny | słomkowy | m. intensywna | klarowny |
| 166 | j. cytrynowy | m. intensywna | klarowny | j. cytrynowy | m. intensywna | klarowny |
| 192 | j. cytrynowy | m. intensywna | klarowny | j. cytrynowy | m. intensywna | klarowny |

b. – bardzo, m. – mało, j. – jasno.

Wartości składowej *H* wskazywały na wyraźnie inny odcień barwy olejów pod koniec, tj. po 144 h testu termostatowego (tab. IV). Potwierdziła się także wizualnie stwierdzona jaśniejsza barwa oleju lnianego w porównaniu z olejem rzepakowym. Wartości składowej *S*, określającej nasycenie barwy, generalnie obniżały się podczas testu, podobnie jak w ocenie wizualnej (tab. III, IV). Analizując zmiany wartości składowej *I* można uznać, że intensywność barwy olejów najpierw malała, a następnie wykazywała niewielką tendencję wzrostową (tab. IV).

Wyliczone wartości współczynników korelacji wskazały na istnienie statystycznie istotnej zależności między liczbą nadtlenkową a anizydynową oraz zawartością dienów i trienów w obu olejach (tab. V). Były to zależności dodatnie, przy czym najsilniejszy związek stwierdzono między liczbą nadtlenkową a liczbą anizydynową (> 0,95). Liczba nadtlenkowa okazała się także bardzo wysoko skorelowana z zawartością dienów (> 0,82). Korelacja między liczbą nadtlenkową a zawartością trienów była wysoka tylko dla oleju rzepakowego, natomiast dla lnianego słaba.

Tabela IV. Wartości składowych modelu HSI

Table IV. Values of HSI colour space

| Czas trwania testu [h] | Olej lniany | | | Olej rzepakowy | | |
|------------------------|-------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | H (°) | S (%) | I (%) | H (°) | S (%) | I (%) |
| 0 | 41 | 71.9 | 16.0 | 37 | 65.6 | 13.8 |
| 2 | 42 | 53.1 | 10.8 | 34 | 64.5 | 14.5 |
| 4 | 42 | 51.2 | 10.9 | 35 | 60.9 | 13.3 |
| 6 | 42 | 43.8 | 8.9 | 35 | 66.8 | 14.7 |
| 12 | 42 | 39.1 | 8.6 | 35 | 65.2 | 13.7 |
| 24 | 42 | 43.0 | 8.6 | 37 | 62.9 | 12.6 |
| 48 | 42 | 38.7 | 8.5 | 37 | 62.9 | 12.9 |
| 72 | 42 | 55.9 | 10.4 | 39 | 57.0 | 11.5 |
| 96 | 42 | 56.6 | 10.8 | 42 | 46.1 | 9.9 |
| 120 | 42 | 52.0 | 10.4 | 42 | 40.2 | 10.7 |
| 144 | 42 | 26.2 | 8.5 | 42 | 25.4 | 11.7 |
| 166 | 63 | 23.8 | 9.4 | 84 | 15.2 | 9.4 |
| 192 | 42 | 19.9 | 9.9 | 84 | 12.5 | 12.0 |

Tabela V. Korelacje między wybranymi wyróżnikami jakości olejów

Table V. Correlations between selected quality parameters of oils

| Wyszczególnienie | Olej lniany | Olej rzepakowy |
|------------------|-------------|----------------|
| LOO i LA | 0,951 | 0,968 |
| LOO i dieny | 0,886 | 0,828 |
| LOO i trieny | 0,284 | 0,655 |

WNIOSKI

1. Potencjalna trwałość oleju lnianego była trzykrotnie niższa niż oleju rzepakowego.

2. Rzeczywista trwałość oleju lnianego wyznaczona w teście termostatowym była dwukrotnie niższa niż oleju rzepakowego.

3. Wyznaczone równania regresji wskazały jednoznacznie na dwukrotnie szybsze tempo nagromadzania się pierwotnych i wtórnych produktów utleniania w oleju lnianym.

4. Obserwowane wizualnie zmiany barwy olejów w wyniku utleniania okazały się być spójne z wynikami pomiarów chemicznych oraz instrumentalnych.

M. Tańska, D. Rotkiewicz, M. Ambrosewicz

COMPARISON OF STABILITY OF FLAX AND RAPESEED COLD-PRESSED OILS

Summary

The potential and real stabilities of flax and rapeseed cold-pressed oils were determined. It was shown that the potential stability of linseed oil was three times lower than rapeseed oil. The results from oven

tests indicated generally a faster increase of peroxides in linseed oil, confirming its lower real stability. The conversion rate of peroxides in both oils was comparable in the first stage of the test, but much faster in linseed oil in the final. The study confirmed the lower stability of linseed oil in comparison with rapeseed oil, although the difference between them was less than that suggested by the potential stability.

PIŚMIENNICTWO

1. *Karłowicz-Bodalska K., Bodalski T.*: Nienasycone kwasy tłuszczowe, ich właściwości biologiczne i znaczenie w lecznictwie. *Post. Fitoterapii*, 2007; 1: 46-56. – 2. *Wroniak M., Krygier K.*: Oleje tłoczone na zimno, *Przem. Spoż.*, 2006; 7: 30-34. – 3. *Jelińska M.*: Kwasy tłuszczowe - czynniki modyfikujące procesy nowotworowe. *Biul. Wydz. Farm. AMW*, 2005; 1: 1-9. – 4. *Achremowicz K., Szary-Sworst K.*: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe czynnikiem poprawy stanu zdrowia człowieka. *Żywn. Nauka Technol. Jakość*, 2005; 3(44): 23-35. – 5. *Simopoulos A.P.*: The importance of the omega – 6/omega – 3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Exp. Biol. Medic.*, 2008; 233(6): 674-688. – 6. *Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz M.*: Technological value of selected Polish varieties of rapeseed. *Pol. J. Natur. Sci.*, 2009; 22: 122-132. – 7. *Small, E., Marcus D.*: Hemp: A new crop with new uses for North America. *Trends in New Crops and New Uses*. 2002. J. Janick and A. Whipkey (eds.). ASHS Press, Alexandria, VA. – 8. *Zubr J., Matthäus B.*: Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in *Camelina sativa* oil. *Industrial Crops and Products*, 2002; 15(2): 155-162. – 9. *Cho W.S., Birch J., Dufour J.P.*: Physicochemical and stability characteristics of flaxseed oils during pan-heating. *J. Amer. Oil Chem Soc.*, 2007; 84: 735-740. – 10. *Wroniak M., Łukasik D.*: Ocena stabilności oksydacyjnej wybranych olejów spożywczych tłoczonych na zimno. *Rośl. Oleiste*, 2007; 28(2): 306-316.

11. *Mińkowski K.*: Ocena skuteczności działania przeciwutleniaczy w oleju lnianym i ogórecznikowym na podstawie testu Rancimat i badań przechowalniczych. *Tłuszcze Jadalne*, 2005; 40(1-2): 46-59. – 12. *Szukalska E.*: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003; 38(1-2): 43-58. – 13. *PN-EN-ISO-5508:1996*: Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. – 14. *PN-EN ISO 5509:2001*: Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych. – 15. *Cosgrove J.P., Church D.F., Pryor W.A.*: The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, 1987; 2: 299-304. – 16. *PN-ISO-3960:1996*: Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby nadtlenkowej. – 17. *PN-93/A-86926*: Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox. – 18. *AOCS. Official Methods Cd 7-58:1973*: Poly-unsaturated acids. Ultraviolet spectrophotometric method. – 19. *Pastuszek W.*: Barwa w grafice komputerowej. PWN, Warszawa. 2000. – 20. *Tańska M., Rotkiewicz D., Kozłok W., Konopka I.*: Measurement of the geometrical features and surface colour of rapeseeds using digital image analysis. *Food Res. Int.*, 2005; 38(7): 741-750.

21. *Stanisz A.*: Przystępny kurs statystyki z wykorzystaniem programu STATISTICA PL na przykładach z medycyny. StatSoft Polska, Kraków. 1998. – 22. *Makareviciene V., Janulis P.*: Analiza jakości olejów jadalnych oraz obowiązkowe wymagania. *Tłuszcze Jadalne*, 1999; 34(1-2): 15-32. – 23. *PN-A-86908:2000*: Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Rafinowane oleje roślinne. – 24. *Jerzewska M., Płatek T.*: Wpływ zabiegów technologicznych na zawartość polienów sprzężonych w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych oleju rzepakowego, *Tłuszcze Jadalne*, 1998; 33(3-4): 127-137. – 25. *Takagi T., Wakasa N., Miyashita K.*: Formation of conjugated diene and trenie products in lipoxygenase oxidation of C18, C20, C22 PUFAs. *J. Amer. Oil Chem Soc.*, 1987; 64(9): 1320-1323.

Adres: 10-950 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1.