

KATARZYNA MARCINIAK-ŁUKASIAK, ANNA ŻBIKOWSKA,
KRZYSZTOF KRYGIER

WPŁYW STOSOWANIA AZOTU NA STABILNOŚĆ OKSYDACYJNĄ MIESZANIN OLEJU RZEPAKOWEGO Z OLEJEM LNIANYM

Streszczenie

Przeprowadzone badania miały na celu: określenie stabilności oksydacyjnej mieszanin olejów przy użyciu testu Rancimat (czas indukcji mierzono w temp. 120°C) i testu termostatowego (w temp. 63°C), zbadanie stopnia utlenienia mieszanin olejów podczas 12-tygodniowego testu przechowalniczego, porównanie zmian oksydacyjnych w mieszaninach olejów bez ingerencji gazowej i azotowanych, porównanie zmian oksydacyjnych w mieszaninach olejów z poduszką azotową i przepłukiwanych azotem oraz ocenę sensoryczną mieszanin olejów.

Stwierdzono, że olej lniany jest około 6 razy bardziej podatny na utlenianie niż olej rzepakowy. Dlatego olej lniany bogaty w kwasy n-3 i mieszanki z jego udziałem muszą być dodatkowo chronione np. za pomocą gazów inertnych.

Zastosowanie azotu do ochrony olejów, szczególnie lnianego, okazało się bardzo efektywne w ograniczeniu utleniania tego oleju: stwierdzono prawie 2–3 krotne zwiększenie trwałości (w zakresie wartości liczby nadtlenkowej do 5).

Tworzenie poduszki gazu inertnego nad olejem jest tak samo efektywne w zapobieganiu oksydacji, jak przepłukanie oleju tym gazem. Oznacza to również, że tlen rozpuszczony w oleju nie jest tak znaczącym czynnikiem utleniającym, jak tlen zawarty w opakowaniu nad jego powierzchnią.

Na podstawie przeprowadzonych badań chemicznych i oceny sensorycznej można stwierdzić, że bez ingerencji gazowej najlepszymi właściwościami charakteryzowały się mieszaniny oleju rzepakowego z dodatkiem oleju lnianego na poziomie 25 i 50%.

Słowa kluczowe: stabilność oksydacyjna, olej lniany, olej rzepakowy

Wprowadzenie

Oleje roślinne są bardzo ważnymi produktami żywnościowymi ze względu na ich wysoką wartość energetyczną, dobrą rozpuszczalność witamin A, D, E, K oraz obecność niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Spośród wszystkich tłuszczów jadalnych oleje roślinne zawierają najmniej kwasów nasyconych, a

Dr inż. K. Marciniak-Łukasiak, dr inż. A. Żbikowska, prof. dr hab. K. Krygier, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

najwięcej kwasów nienasyconych, w tym NNKT [3]. NNKT są to niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, które warunkują prawidłowe funkcjonowanie m.in. układu nerwowego, mięśnia sercowego, siatkówki oka. Istnieją dwie rodziny wielonienasyconych kwasów tłuszczowych: kwasy pochodzące od kwasu linolowego (rodzina omega 6 (n-6)), występujące w olejach roślinnych, takich jak oliwa i olej słonecznikowy oraz pochodzące od kwasu linolenowego (rodzina omega 3 (n-3)), wchodzące w skład niektórych olejów roślinnych (lniany, rzepakowy, sojowy) i ryb. Niedobór NNKT powoduje zahamowanie wzrostu, zmiany skórne i infekcje. Organizm ludzki nie jest w stanie ich wytwarzać, dlatego muszą być dostarczane z pożywieniem [3]. Są to kwasy z rodziny n-3 (należy do nich m.in. kwas α -linolenowy α LNA, C_{18:3}) i n-6 (np. kwas linolowy LA, C_{18:2}; kwas gamma-linolenowy GLA, C_{18:3}; kwas arachidonowy AA, C_{20:4}).

Olej lniany bogaty w kwas α -linolenowy, zalecany jest w dietetycznym żywieniu chorych na zaburzenia przemiany tłuszczów, a także w miażdżycy tętnic. Należy podkreślić, że w celach leczniczych i spożywczych używa się oleju wyłaczanego wyłącznie na zimno [2]. Niestety olej lniany należy do produktów stosunkowo nietrwałych i łatwo psujących się.

Azot spełnia funkcje obojętnego wypełnienia oraz zabezpiecza przed „zapadnięciem się” opakowania, powodowanym rozpuszczalnością CO₂ w produkcie pakowanym. Azot nie działa inhibująco na rozwój mikroorganizmów i nie ma bezpośredniego wpływu na trwałość zapakowanego produktu [9]. Nie można też pominąć czynnika ekonomicznego, związanego z niższą jego ceną w porównaniu z innymi stosowanymi gazami [1, 4, 10].

Celem pracy było określenie wpływu gazu inertnego (azotu) na stabilność oksydacyjną mieszanin oleju rzepakowego z olejem lnianym oraz ocena stabilności sensorycznej tych mieszanin podczas przechowywania i termostatowania. Uzyskanie większej stabilności czystego oleju lnianego lub mieszanin olejów z jego zawartością pozwoliłoby na szersze zastosowanie oleju lnianego jako potencjalnego źródła kwasów omega 3.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły:

- rafinowany olej rzepakowy pochodzący z Zakładów Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie,
- olej lniany tłoczony na zimno, pochodzący z Instytutu Włókien Naturalnych, z Zakładu Badań i Przetwórstwa Lnu w Poznaniu,
- mieszaniny oleju rzepakowego z olejem lnianym o proporcjach (v/v): 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1. Mieszaniny dodatkowo przepłukiwano azotem lub stosowano poduszkę azotową.

Test termostatowy prowadzono przez dziewiętnaście dni w temp. 63°C. Badaniom poddano pięć partii mieszanin olejów, każda w wariantach: z poduszką azotową, przepłukana azotem oraz bez ingerencji gazowej.

Test przechowalniczy trwał 12 tygodni, podczas których oleje poddawano oznaczeniom fizykochemicznym i ocenie sensorycznej. Analizy wykonywano w świeżych olejach, a także po 2, 4, 6, 9 i 12 tygodniach.

Wykonywano następujące oznaczenia: test Rancimat [7], w którym czas indukcji mierzono w temp. 120°C, liczba nadtlenkowa (LOO) [5], liczba anizydynowa (LA) [6], analiza sensoryczna [8]. Ocenę sensoryczną smakowości, klarowności i barwy metodą punktową wykonał 4-osobowy zespół, przeszkolony w wykonywaniu ocen olejów.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, za pomocą pakietu statystycznego Statgraphics Plus. Badano istotność różnic między wartościami średnimi. Każdorazowo badaniom poddawano cztery próby.

Wyniki i dyskusja

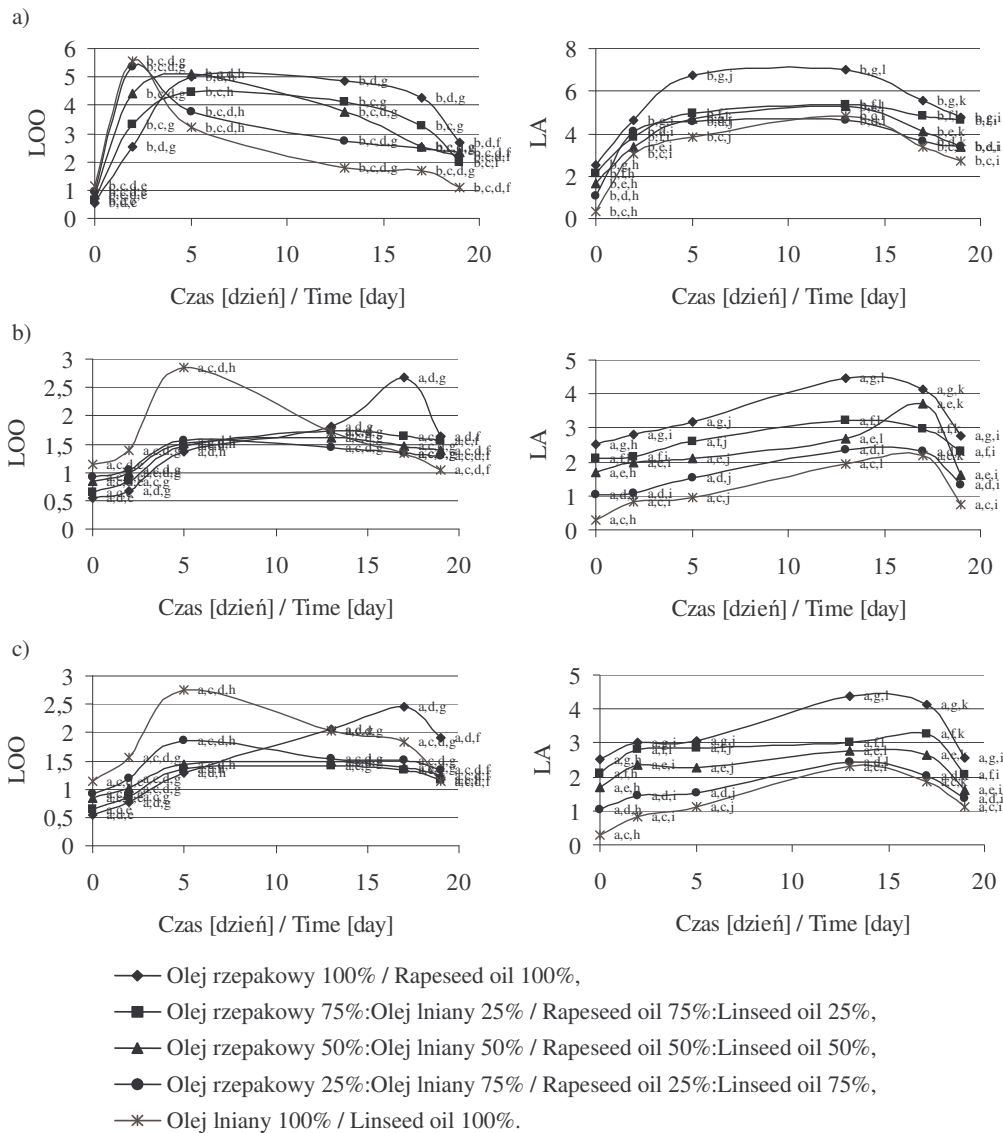
Najdłuższy czas indukcji mieszanin olejów, oznaczony w aparacie Rancimat, stwierdzono w przypadku czystego oleju rzepakowego (3,94 h). W miarę zwiększania zawartości oleju lnianego w badanych mieszaninach czas indukcji się zmniejszał i ukształtował się następująco:

- próby z 25% zawartością oleju lnianego – 2,43 h,
- próby z 50% zawartością oleju lnianego – 1,70 h,
- próby z 75% zawartością oleju lnianego – 1,35 h,
- czysty olej lniany – 0,65 h.

Wyniki uzyskane za pomocą testu Rancimat dowiodły, że im większa była zawartość oleju rzepakowego w badanej mieszaninie, tym wyższa była jej stabilność. Czysty olej lniany okazał się ponad 6-krotnie mniej stabilny niż rzepakowy.

Podczas testu termostatowego zaobserwowano, że ze względu na zmiany LOO (rys. 1a), najbardziej przydatne do produkcji oleju bogatego w kwasy n-3 są mieszaniny z 25 i 50% dodatkiem oleju lnianego. Analizując zmiany LA (rys. 1a), wykazano jej wzrost trwający do 13. dnia termostatowania. Następnie wartości te ulegały obniżeniu, utrzymując się jednak powyżej wartości wyjściowych.

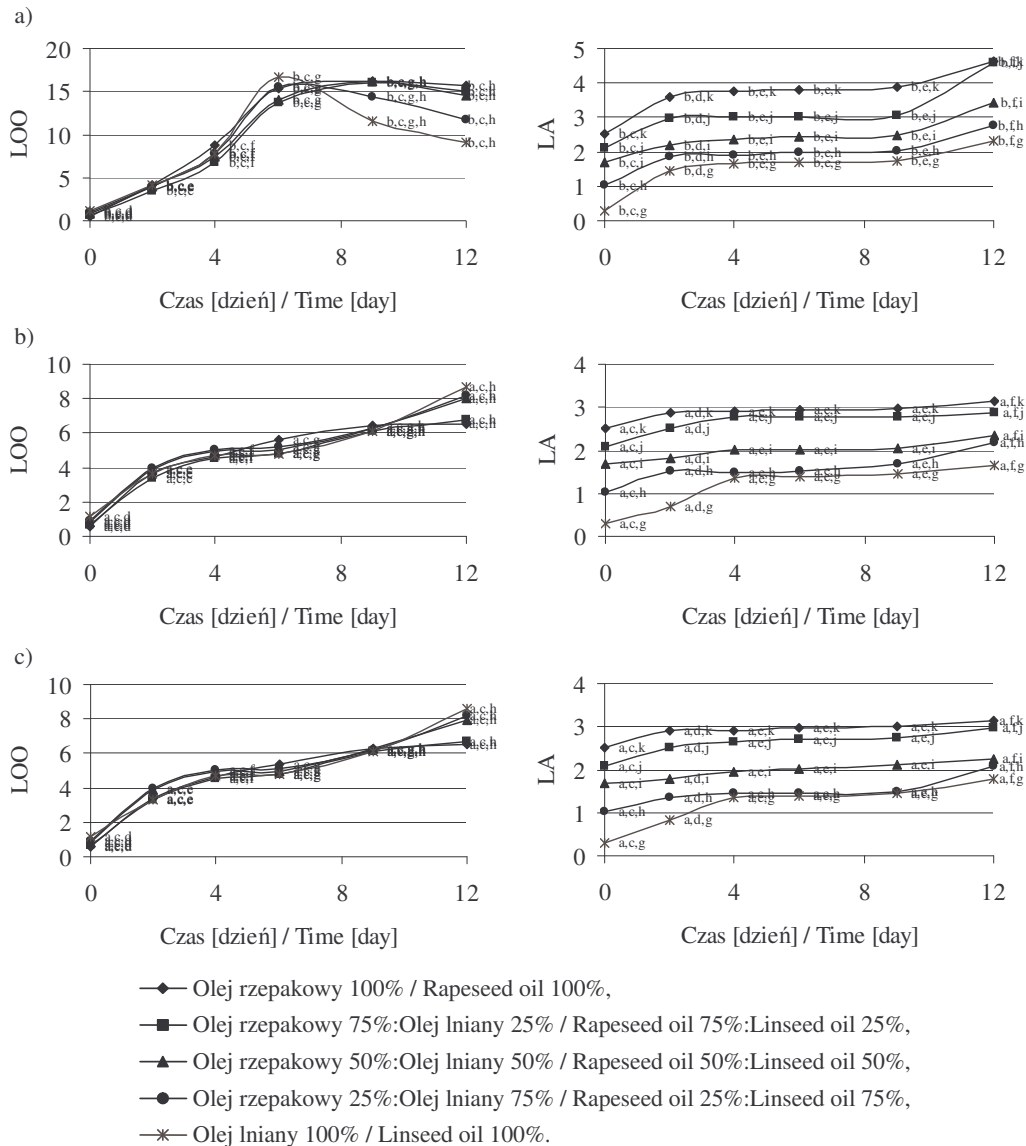
Najlepsze efekty zastosowania poduszki azotowej (rys. 1b) uzyskano w przypadkach mieszanin z 25 i 50% udziałem oleju lnianego. Analizując zmiany LA we wszystkich mieszaninach z poduszką azotową, stwierdzono wzrost wartości tej liczby do 13. dnia testu, po czym, w odróżnieniu od poprzedniej próby, następowało gwałtowne jej obniżenie. Olej lniany tłoczony na zimno wykazywał niską wartość LA przez cały czas trwania testu termostatowego.



Rys. 1. Zmiany liczby nadtlkowej (LOO [milirownoważnik O₂/kg oleju]) i anizydynowej (LA) analizowanych mieszanin podczas testu termostatowego olejów bez dodatków (a), olejów z poduszką azotową (b) i olejów przepłukiwanych azotem (c). Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$.

Fig. 1. Changes of peroxide (LOO) [milliequivalent O₂/kg of oil] and anisidine (LA) value of analyzed mixtures during thermostat test for clear oils (a), oils with nitrogen pillow (b) and oils rinsed by nitrogen (c). Values indicates with the same letter don't differ with the confidence level $\alpha = 0.05$.

Przy zastosowaniu przepłukiwania analizowanych mieszanin azotem (rys. 1c), do 5. dnia testu najszybciej utleniał się olej lniany i mieszanina z 75% jego udziałem.



Rys. 2. Zmiany liczby nadtlenkowej (LOO [milorównoważnik O_2 /kg oleju]) i anizydynowej (LA) analizowanych mieszanin podczas testu przechowalniczego olejów bez dodatków (a), olejów z poduszką azotową (b) i olejów przepłukiwanych azotem (c). Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$.

Fig. 2. Changes of peroxide (LOO [milliequivalent O_2 /kg of oil]) and anisidine (LA) value of analyzed mixtures during storing test for clear oils (a), oils with nitrogen pillow (b) and oils rinsed by nitrogen (c). Values indicates with the same letter don't differ with the confidence level $\alpha = 0.05$.

Tabela 1

Wyniki sensorycznej oceny smakowitości (5 - najlepsza, 1 - najgorsza) i barwy (1 - barwa słomkowa, 5 - barwa intensywnie żółta), podczas testu termostatowego, olejów bez dodatków (a), olejów z poduszką azotową (b) i olejów przepłukiwanych azotem (c), [pkt].

Results of the sensorial analysis of taste (5 - the best, 1 - the worst) and colour (1 - straw-coloured, 5 - intensive yellow colour) during thermostat test for clear oils (a), oils with nitrogen pillow (b) and oils rinsed by nitrogen (c), [scores].

Dzień testu Day of the test	Cecha sensoryczna Sensorial feature	Olej rzepakowy 100% Rapeseed oil 100%			Olej rzepakowy 75%, olej lniany 25% / Rapeseed oil 75%, linseed oil 25%			Olej rzepakowy 50%, olej lniany 50% / Rapeseed oil 50%, linseed oil 50%			Olej rzepakowy 25%, olej lniany 75% / Rapeseed oil 25%, linseed oil 75%			Olej lniany 100% Linseed oil 100%		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	Smakowitość Flavour	5,0	5,0	5,0	4,7 5	5,0	5,0	4,7 5	5,0	5,0	4,5	4,7 5	4,75	4,2 5	4,5	4,5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
2	Smakowitość Flavour	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0	4,5	4,5	3,5	4,2 5	4,0	3,0	3,7 5	3,7 5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
5	Smakowitość Flavour	4,5	4,5	4,5	4,0	4,0	4,0	3,0	3,5	3,5	2,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
13	Smakowitość Flavour	4,0	4,0	4,0	3,5	4,0	4,0	3,0	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	1,5	2,0	2,0
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
17	Smakowitość Flavour	3,0	3,5	3,5	3,0	3,5	3,5	2,7 5	3,0	3,0	1,7 5	2,7 5	2,75	1,0	1,7 5	1,5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
19	Smakowitość Flavour	2,7 5	3,2 5	3,2 5	2,7 5	3,2 5	3,25	2,5	3,0	3,0	1,5	2,5	2,5	1,0	1,2 5	1,2 5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5

	Colour																		
--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabela 2

Wyniki sensorycznej oceny smakowitości (5 - najlepsza, 1 - najgorsza) i barwy (1 - barwa słomkowa, 5 - barwa intensywnie żółta), podczas testu przechowalniczego, olejów bez dodatków (a), olejów z poduszką azotową (b) i olejów przepłukiwanych azotem (c).

Results of the sensorial analysis of taste (5 - the best, 1 - the worst) and colour (1 - straw-coloured, 5 - intensive yellow colour) during storing test for clear oils (a), oils with nitrogen pillow (b) and oils rinsed by nitrogen (c).

Dzień testu Day of the test	Cecha sensoryczna Sensorial feature	Olej rzepakowy 100% Rapeseed oil 100%			Olej rzepakowy 75%, olej lniany 25% / Rapeseed oil 75%, linseed oil 25%			Olej rzepakowy 50%, olej lniany 50% / Rapeseed oil 50%, linseed oil 50%			Olej rzepakowy 25%, olej lniany 75% / Rapeseed oil 25%, linseed oil 75%			Olej lniany 100% Linseed oil 100%		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0	Smakowitość Flavour	5,0	5,0	5,0	4,75	5,0	5,0	4,75	5,0	5,0	4,5	4,75	4,75	4,25	4,5	4,5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
2	Smakowitość Flavour	4,25	4,5	4,5	4,0	4,25	4,25	3,75	3,75	3,75	3,25	3,25	3,5	2,75	2,5	2,75
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
5	Smakowitość Flavour	4,25	4,5	4,5	4,0	4,25	4,0	3,5	3,5	3,5	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0	2,75
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
13	Smakowitość Flavour	4,25	4,25	4,25	3,75	3,75	3,75	3,25	3,25	3,25	2,0	2,25	2,5	2,0	2,25	2,25
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
17	Smakowitość Flavour	3,5	4,0	3,75	3,5	3,75	3,5	3,0	3,0	3,0	2,0	2,25	2,25	1,25	1,75	1,75
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
19	Smakowitość Flavour	3,0	3,5	3,75	2,5	2,75	3,0	2,5	2,5	2,75	1,5	1,75	2,0	1,0	1,25	1,5
	Barwa Colour	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5

Mieszaniny olejów z ingerencją gazową (przepłukane azotem) utleniały się wolniej w porównaniu z ich odpowiednikami bez ingerencji gazowej. Mieszaniny przepłukane azotem charakteryzowały się niższymi wartościami LA niż mieszaniny bez azotu (rys. 1c). W obu wariantach próbek zaobserwowano, że zmiany miały podobny charakter. Początkowo rosły do wartości najwyższych, a potem obserwowano ich gwałtowny obniżenie.

Zastosowanie przepłukania azotem w przechowywaniu olejów: lnianego, rzepakowego i ich mieszanin obniżało tempo utleniania średnio 2,5 razy w przypadku wartości LOO i około 1,6–2 razy w przypadku LA. Oznacza to bardzo wysoką efektywność stosowania azotowania w przypadku oleju lnianego.

Większość mieszanin z ingerencją gazową była wyżej oceniana sensorycznie podczas trwania testu w porównaniu z mieszaninami bez ingerencji gazowej (tab. 1). Ma to duży związek z wolniejszym tempem utleniania się próbek. Odnotowano niskie oceny smakowości badanych mieszanin, pomimo że ich LOO nie przekraczały granicznej wartości 5. Klarowność po 19 dniach termostatowania prób nie uległa zmianie, nie stwierdzono mętności ani osadu. Barwę uznano za słomkową jedynie w przypadku oleju rzepakowego. Barwa zmieniała się w bardziej intensywną w miarę zwiększania dodatku oleju lnianego, a w przypadku czystego oleju lnianego była żółta. Podczas testu przechowalniczego stwierdzono, że najbardziej przydatne, z punktu widzenia zmian LOO (rys. 2a), do produkcji oleju wzbogaconego w kwasy n-3 były mieszanki z 25 i 50% dodatkiem oleju lnianego. Zmiany LA (rys. 2a) wykazywały stabilny przebieg procesu utleniania. Obserwowany był ciągły wzrost wartości LA.

We wszystkich mieszaninach olejów z poduszką azotową występował ciągły wzrost LOO, osiągając najwyższą wartość w 12 tygodniu (rys. 2b). Zmiany LA mieszanin wykazywały stabilny przebieg procesu utleniania (rys. 2b). Obserwowany był ciągły wzrost wartości LA. Przy zastosowaniu poduszki azotowej w żadnym przypadku wartość LA nie przekroczyła 3,5.

We wszystkich mieszaninach olejów przepłukanych azotem notowano ciągły wzrost wartości LOO (rys. 2c). W 12. tygodniu wszystkie mieszaniny osiągnęły najwyższe wartości tej liczby. Zmiany LA wykazywały stabilny przebieg procesu utleniania (rys. 2c). Obserwowany był ciągły wzrost wartości LA, osiągając najwyższy poziom w 12. tygodniu.

Mieszaniny olejów przepłukane azotem charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami LOO w porównaniu z odpowiednikami tych mieszanin bez ingerencji. W przypadku mieszanin bez ingerencji gazowej, wartości końcowe LA we wszystkich przypadkach były ok. 2 razy wyższe od początkowych.

Większość mieszanin przepłukiwanych azotem była wyżej oceniana pod względem cech sensorycznych podczas trwania testu w porównaniu z mieszaninami bez ingerencji gazowej (tab. 2). Klarowność po 12 tygodniach przechowywania nie uległa zmianie, nie stwierdzono również mętności ani osadu.

Wnioski

1. Podatność oleju lnianego na utlenianie powoduje, że mieszanki z jego udziałem muszą być dodatkowo chronione za pomocą przeciwutleniaczy.
2. Zastosowanie azotu jako przeciwutleniacza do ochrony oleju lnianego spowodowało 3-krotne zwiększenie jego stabilności oksydacyjnej.
3. Tworzenie poduszki gazu inertnego nad olejem jest mniej efektywne w zapobieganiu oksydacji niż przepłukanie oleju tym gazem – tlen rozpuszczony w oleju nie jest tak znaczącym czynnikiem utleniającym, jak tlen zawarty w opakowaniu nad jego powierzchnią.
4. Mieszanki oleju rzepakowego z dodatkami oleju lnianego w ilości od 25 do 50%, z zastosowaniem azotu jako przeciwutleniacza (zarówno w postaci poduszki powietrznej, jak i poprzez przepłukiwanie) mogą być najbardziej obiecującym źródłem kwasów omega 3, znajdując zastosowanie w przemyśle ze względu na spełnianie wymogów zarówno norm stabilności oksydacyjnej, jak i sensorycznych.

Literatura

- [1] Czerniawski B., Michniewicz J.: Pakowanie produktów spożywczych w atmosferze modyfikowanej. Dostawcy dla przemysłu mleczarskiego, 2003, **2**, 29-32.
- [2] Hojden B.: Lecznicze i użytkowe zalety lnu. Wiad. Ziel., 1994, **36 (09)**, 7-8.
- [3] Krygier K.: Współczesne roślinne tłuszcze jadalne. Przem Spoż, 1997, **51 (4)**, 11.
- [4] Lisińska-Kuśnierz M., Ucherek M.: Postęp techniczny w opakowalnictwie. Wyd. AE. Kraków 2003, s. 83-85.
- [5] PN – ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [6] PN – EN ISO 6885:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [7] PN – ISO 6886:1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (Test przyspieszonego utleniania).
- [8] PN – A – 86935. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Ocena sensoryczna smakowości i metodą punktową rafinowanych olejów i tłuszczów.
- [9] Pikul J.: Pakowanie i przechowywanie żywności w modyfikowanej atmosferze. Chłodnictwo. 2000, **35 (9)**, 67-68.
- [10] Ucherek M.: Nowoczesne rozwiązania w zakresie regulacji składu mieszaniny gazów w opakowaniach do żywności. Magazyn Przem. Spoż, 2001, **2 (12)**, 23-24.

INFLUENCE OF USE OF NITROGEN INTO OXIDATIVE STABILITY OF MIXTURES OF RAPESEED AND LINSEED OILS

S u m m a r y

Proceeded experiments included physico-chemical and sensoric analysis of mixtures of rapeseed and linseed oils without and with nitrogen pillow and being rinsed by nitrogen. Tests used during analysis were as follows: Rancimat test (120°C), thermostat test (63°C) and 12-weeks long storing test.

Based on the experiments one noticed that oxidative stability of linseed oil is 6 times lower than oxidative stability of rapeseed oil. Because of that there is strong need to protect linseed oil and mixtures with that oil enriched with n-3 fatty acids against oxidation by using additional protection as e.g. inert gas.

Use of nitrogen for protection against oxidation gave impressive results for linseed oil, obtained peroxide value was 2-3 times lower than in case of original linseed oil (among peroxide number up to 5 range). Effectiveness of use of nitrogen pillow is on the same level as in the case with nitrogen rinsing. It means that more important oxidation factor is oxygen under the surface of oil than oxygen in the oil.

Based on the proceeded experiments one can say that the most profitable combination of rapeseed and linseed oil is between 25 and 50% of linseed oil where the rest is filled by rapeseed oil.

Key words: oxidative stability, rapeseed oil, linseed oil ☒