

**MAŁGORZATA WRONIAK, MONIKA KWIATKOWSKA,
KRZYSZTOF KRYGIER**

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH OLEJÓW TŁOCZONYCH NA ZIMNO

Streszczenie

Celem pracy było określenie jakości olejów tłoczonych na zimno, pochodzących z rynku warszawskiego. Uwzględniając cechy sensoryczne oraz fizykochemiczne ocenę jakości olejów przeprowadzono. Oznaczono: barwę spektrofotometrycznie, liczbę kwasową, l. nadtlenkową i l. anizydynową, wyliczając wskaźnik Totox, oznaczając stabilność oksydacyjną w teście Rancimat oraz zawartość następujących pierwiastków: Fe, Cu, Cd, Pb, As, Hg i Zn.

Badane oleje, tłoczone na zimno, charakteryzowały się dobrą jakością sensoryczną. Smakowitość olejów i oliw była charakterystyczna dla poszczególnych gatunków tego typu produktów. Stwierdzono, że pożądalność konsumencka olejów była wyższa niż oliw extra virgin. Barwa olejów była zróżnicowana ze względu na gatunek surowca, z którego je otrzymano. Oliwy extra virgin zawierały mniej wolnych kwasów tłuszczowych, w porównaniu z olejami z nasion, ale więcej nadtlenków i aldehydów. Duże wartości liczby nadtlenkowej i anizydynowej badanych olejów wpłynęły na wysokie wartości wskaźnika Totox, przekraczające wartość 10, wyznaczającą dobrą jakość oleju jadalnego. Najwyższą stabilność oksydacyjną w teście Rancimat stwierdzono w oliwach extra virgin i w oleju z pestek dyni, a najniższą w oleju słonecznikowym. Zawartość pierwiastków oznaczonych w olejach była niska i nie przekraczała wymaganych wartości normatywnych dla tego typu olejów, z wyjątkiem zawartości miedzi w oleju z pestek z dyni.

Słowa kluczowe: oleje tłoczone na zimno, oliwy extra virgin, liczba kwasowa, liczba nadtlenkowa, liczba anizydynowa, Totox, stabilność oksydacyjna, pierwiastki

Wprowadzenie

Spośród dostępnych na rynku polskim olejów coraz bardziej popularne są oleje tłoczone na zimno różnych gatunków m.in. rzepakowy, słonecznikowy, sojowy, sezamowy, arachidowy, kukurydziany, z pestek dyni i winogron oraz oliwa z oliwek extra virgin, zwana dziewiczą. Oleje te nie są rafinowane, a więc zawierają wiele substancji towarzyszących lipidom. Z żywieniowego punktu widzenia mogą to być składniki bardzo cenne, np. polifenole, tokoferole, skwalen i karotenoidy [10, 26, 28,

Dr inż. M. Wroniak, mgr inż. M. Kwiatkowska, prof. dr hab. K. Krygier, Zakład Technologii Tłuszczów i Koncentratów Spożywczych, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Technologii Żywności, SGGW,

29] lub też niekorzystne, np. produkty autooksydacji, toksyczne pierwiastki śladowe, pestycydy, polichlorowane bifenyle oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [7, 8, 10, 28, 29]. Dotychczasowe badania potwierdziły dobrą jakość szczególnie oleju rzepakowego tłoczonego na zimno [10, 11, 25, 28], a biorąc pod uwagę zawartość zanieczyszczeń, nie stwierdzono w nich przekroczeń maksymalnych dopuszczalnych ilości [7, 8].

Dostępne są bardzo liczne publikacje na temat technologii, jakości sensorycznej i fizykochemicznej oraz wartości żywieniowej oliwy z oliwek, popularnej od wieków na południu Europy. Jest to oczywiste ze względu na jej szeroką dostępność w tym regionie i szczególne miejsce, jakie zajmuje w diecie śródziemnomorskiej, która pozytywnie wpływa na organizm człowieka [6, 10, 12, 14, 32, 33]. Jednak na temat innych gatunków olejów tłoczonych na zimno, zarówno w literaturze krajowej, jak i zagranicznej nie ma wielu informacji.

Uzyskanie oleju tłoczonego dobrej jakości wymaga przede wszystkim stosowania do produkcji dojrzałego, czystego, nieszkodzonego i prawidłowo przechowywanego surowca [11, 25, 28]. Na końcową jakość i trwałość oleju mają również wpływ warunki higieniczne przerobu i parametry tłoczenia (głównie temperatura i czas), właściwa filtracja oraz warunki przechowywania gotowego wyrobu [1, 4, 5, 11, 25, 28, 30]. W związku z tym jakość olejów tłoczonych na zimno może być w dużym stopniu zróżnicowana [4, 5, 14, 25, 28, 30].

Celem pracy było określenie jakości spożywczych olejów tłoczonych na zimno, znajdujących się na rynku warszawskim. Zakres pracy obejmował ocenę jakości sensorycznej, fizykochemicznej oraz badanie stabilności oksydatywnej olejów.

Materiał i metody badań

Spośród dostępnych w sklepach warszawskich olejów tłoczonych na zimno wybrano: 11 olejów z nasion tłoczonych na zimno i 10 oliw dziewiczych (extra virgin) różnych producentów (tab. 1).

Wszystkie oleje charakteryzowały się aktualną datą przydatności do spożycia. Długość okresu przydatności olejów do spożycia ustalono na podstawie dat umieszczonych na opakowaniach.

Jakość sensoryczną olejów oceniał 10-osobowy zespół, określając: smakowitość, barwę i klarowność (metodą opisową) oraz stopień pożądalności konsumenckiej metodą skalowania [2] (skale stanowił odcinek 10 cm – 10 jednostek umownych, z określeniami brzegowymi „niepożądany” i „bardzo pożądaný”). Oznaczano: barwę spektrofotometrycznie [20], liczbę kwasową [23], liczbę nadtlenkową [22], liczbę anizydynową [21] i wskaźnik Totox [18], oraz stabilność oksydacyjną olejów – test Rancimat w temp. 120°C [24]. Metodą spektrometrii absorpcji atomowej (aparatury Perkin Elmer 1100 z przystawką FIAS i HGA 700) oznaczano również zawartość

Tabela 1

Charakterystyka handlowa olejów z nasion tłoczonych na zimno i oliw extra virgin.
The market characteristics of cold – pressed seeds oils and extra virgin olive oils.

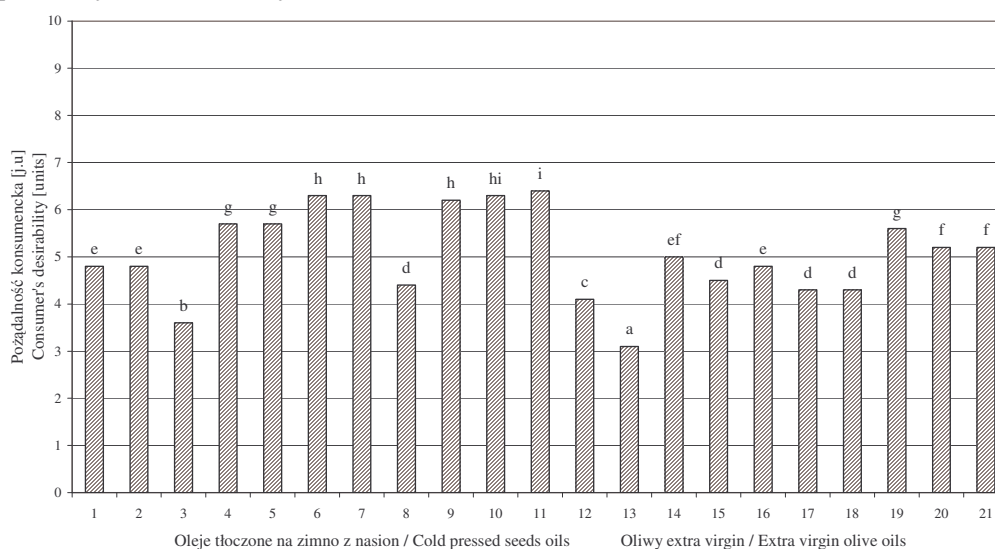
Lp.	Oleje Oils	Kraj pochodzenia Country of origin	Materiał opakowania Package material	Pojemność Container [dm ³]	Przydatność do spożycia [miesiące] Best for period [month]
1	Sojowy / Soybean	Polska / Poland	Szkło jasne Clear glass	0,25	3
2	Sezamowy / Sesame	Polska / Poland	Szkło jasne Clear glass	0,25	3
3	Słonecznikowy nr 1 Sunflower no 1	Polska/Poland	PET	0,5	5
4	Słonecznikowy nr 2 Sunflower no 2	Niemcy Germany	Szkło brązowe Brown glass	0,5	4
5	Rzepakowy / Rapeseed	Polska / Poland	PET	0,5	4
6	Kukurydziany / Maize	Polska / Poland	PET	0,5	4
7	Arachidowy nr 1 / Peanut no 1	Polska / Poland	Szkło jasne Clear glass	0,25	3
8	Arachidowy nr 2 / Peanut no 2	Polska / Poland	Szkło jasne Clear glass	0,25	4
9	Z pestek dyni / Pumpkin	Austria / Austria	Szkło ciemne Dark glass	0,5	3
10	Z pestek winogron nr 1 Grapeseed no 1	Włochy Italy	Szkło jasne Clear glass	0,5	16
11	Z pestek winogron nr 2 Grapeseed no 2	Hiszpania Spain	Szkło jasne Clear glass	0,5	21
12	Oliwa nr 1 / Olive no 1	Włochy / Italy	Szkło zielone Green glass	0,5	-
13	Oliwa nr 2 / Olive no 2	Włochy / Italy	Szkło jasne Clear glass	0,5	14
14	Oliwa nr 3 / Olive no 3	Włochy / Italy	Puszka / Metal can	1,0	14
15	Oliwa nr 4 / Olive no 4	Włochy / Italy	Szkło jasne Clear glass	0,5	13
16	Oliwa nr 5 / Olive no 5	Włochy / Italy	Szkło zielone Green glass	0,5	18
17	Oliwa nr 6 / Olive no 6	Grecja / Greece	Szkło jasne Clear glass	0,5	20
18	Oliwa nr 7 / Olive no 7	Francja / France	Szkło jasne Clear glass	0,5	16
19	Oliwa nr 8 / Olive no 8	Hiszpania / Spain	Szkło zielone Green glass	0,5	14
20	Oliwa nr 9 / Olive no 9	Hiszpania / Spain	Szkło jasne Clear glass	0,5	14
21	Oliwa nr 10 / Olive no 10	Hiszpania / Spain	Szkło jasne Clear glass	0,5	16

następujących pierwiastków: Fe, Cu, Cd, Pb, As, Hg i Zn.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą programu Statgraphics 4.0, stosując jednoczynnikową analizę wariancji.

Wyniki i dyskusja

Wszystkie analizowane oleje tłoczone na zimno były produktami o dobrej jakości sensorycznej. Miały przyjemny, swoisty smak i zapach, typowy dla surowców, z których je otrzymano. Biorąc pod uwagę pożądalność konsumencką (rys. 1) stwierdzono, że najbardziej pożądane były oleje z pestek winogron oraz sezamowy, z pestek dyni i arachidowy.



Objaśnienia 1-21, jak w tab. 1. / Explanatory notes 1-21 the same as in Tab. 1.

Rys. 1. Pożądalność konsumencka olejów tłoczonych na zimno.

Fig 1. Consumers desirability for cold pressed oils.

Spośród oliw najwyżej oceniono hiszpańską nr 8, natomiast najmniej pożądana okazała się oliwa włoska nr 2. Pożądalność konsumencka olejów z nasion tłoczonych na zimno była wyższa w porównaniu z pożądalnością oliw z oliwek, co wskazuje, że polski konsument preferuje oleje o delikatnym, łagodnym smaku i zapachu. Nie jest przyzwyczajony do charakterystycznego smaku i aromatu oliwy z oliwek, która nadal pozostaje w Polsce olejem mało popularnym.

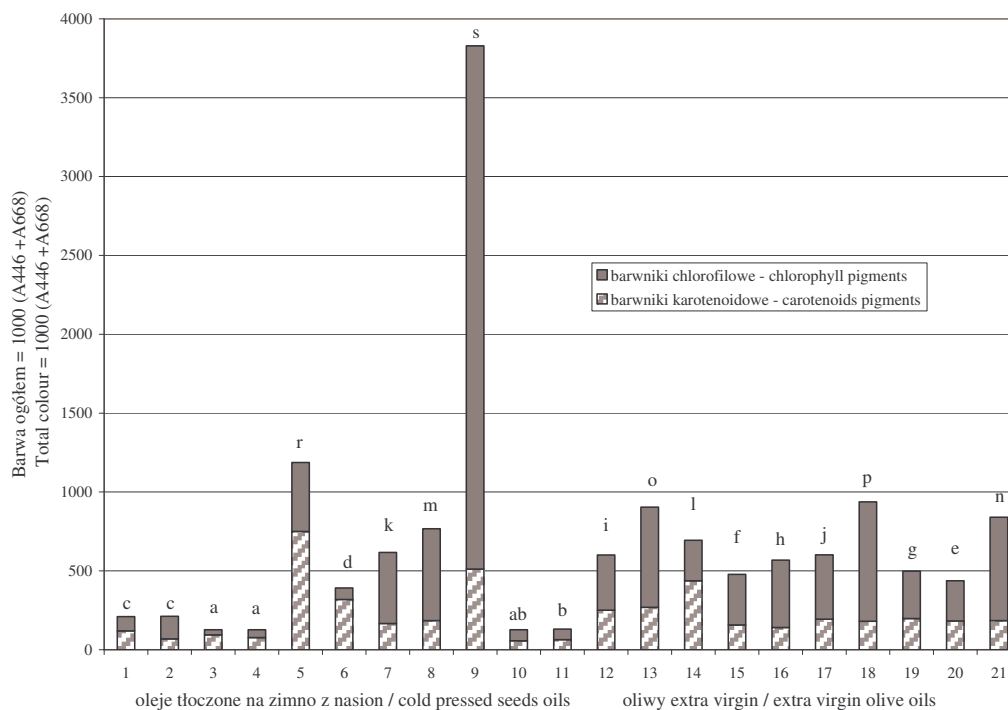
Pod względem klarowności tylko trzy oleje tłoczone na zimno: 2 arachidowe oraz sezamowy wykazywały zmętnienie w temperaturze pokojowej. Zmętnienie mogło być spowodowane obecnością wosków, wody lub innych zanieczyszczeń naturalnych w niepoddanych rafinacji olejach. Oliwy z oliwek podczas przechowywania w warunkach chłodniczych ulegały zmętnieniu i zestaleniu, jednak w temperaturze pokojowej odzyskiwały klarowność. Zmiana konsystencji oliw w warunkach chłodniczych jest spowodowana wytrącaniem się triacylogliceroli zawierających

nasycone kwasy tłuszczowe (palmitynowy i stearynowy) [15].

Barwa olejów z nasion była zróżnicowana: jasnozielona – olejów z pestek z winogron, jasnosłomkowa – olejów słonecznikowego, sezamowego, sojowego i arachidowego, pomarańczowa – oleju kukurydzianego, zielonobrunatna – oleju rzepakowego oraz ciemnozielona – oleju z pestek z dyni. Wszystkie oliwy z oliwek były barwy jasnozielonej. Analizując barwę oznaczoną spektrofotometrycznie stwierdzono, że najciemniejszym z olejów był olej z pestek dyni (najwyższa wartość barwy ogółem) (rys. 2). Zawartość barwników chlorofilowych była w nim ponad sześć razy większa niż karotenoidowych. Najjaśniejszą barwą odznaczały się oleje: słonecznikowy i z pestek winogron. Wzajemny stosunek barwników chlorofilowych i karotenoidowych w olejach z nasion tłoczonych na zimno był zmienny, chociaż zazwyczaj więcej było barwników karotenoidowych. W przypadku oliw z oliwek tylko w jednej występowała przewaga karotenoidów, w pozostałych udział chlorofili był zdecydowanie wyższy. Stwierdzono, że barwa olejów tłoczonych na zimno była zależna od poszczególnych gatunków surowców, z których uzyskano analizowane oleje.

Zawartość barwników karotenoidowych i chlorofilowych we wszystkich olejach roślinnych zależy od gatunku i dojrzałości surowców oraz od technologii otrzymywania i rafinacji olejów [26]. Barwniki te są bardzo istotne ze względu na swoje funkcje żywieniowe i technologiczne, a szczególnie ich aktywność pro- lub antyoksydacyjną. Obecność barwników chlorofilowych, szczególnie w olejach tłoczonych na zimno, jest ważna ze względu na ich udział w reakcjach fotochemicznych. Chlorofile są fotosensybilizatorami, które umożliwiają przekształcanie się tlenu do postaci singletowej, inicjującej utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych [26]. Jest to ważne szczególnie przy doborze warunków przechowywania olejów. Dostęp światła, jak również tlenu, można ograniczyć poprzez zastosowanie odpowiednich opakowań np. puszek metalowych lub butelek z ciemnego szkła, co potwierdzają wyniki badań, wykazujące niski stopień utlenienia opakowanych w nie olejów [30, 31]. Dowiedziono również [31], że stabilność oksydacyjna olejów pakowanych w butelki plastikowe (przepuszczające tlen) była niższa niż pakowanych w opakowania szklane, niezależnie od temperatury przechowywania i rodzaju przechowywanego oleju [31].

Liczba kwasowa (LK), określająca ilość wolnych kwasów tłuszczowych, olejów tłoczonych na zimno wahała się od 0,3 do 4,9 mg KOH/g (tab. 2). Tylko LK oleju kukurydzianego przekroczyła określoną w normie wartość równą 4 mg KOH/g [3, 34]. Niskie wartości LK (0,3) miały jedynie oleje z pestek winogron. W oliwach LK kształtowała się na poziomie od 0,7 do 1,8 mg KOH/g. Oznacza to, że wszystkie oleje oliwkowe charakteryzowały się niskimi wartościami LK i spełniały wymagania jakościowe zawarte w Codex Alimentarius [3]. Podobne wyniki oliw extra virgin prezentują Giovacchino i wsp. [6] (0,2–0,7 mg KOH/g) oraz Matuszewska i wsp. [13] (1,7–2,6 mg KOH/g).



Objaśnienia 1-21, jak w tab. 1. / Explanatory notes 1-21, the same as in Tab. 1.

Rys. 2. Barwa olejów tłoczonych na zimno oznaczona spektrofotometrycznie.

Fig. 2. Spectrophotometric colour of cold pressed oils.

Zmiany hydrolityczne w olejach tłoczonych na zimno, jak i w oliwach dziewiczych, mogą zachodzić pod wpływem wody i działania enzymów [30]. Nie bez znaczenia dla stopnia hydrolizy tych olejów jest więc jakość użytego surowca (stopień uszkodzenia, wilgotność), jak też sposób postępowania w procesie technologicznym, szczególnie zastosowana metoda wydobywania oleju i jego oczyszczania [4, 6, 25] oraz warunki przechowywania [30, 31].

Liczba nadtlenkowa (LOO), określająca w olejach ilość pierwotnych produktów utlenienia, wahała się w bardzo szerokich granicach od 3,1 do 27,6 meq O₂/kg (tab. 2). Dopuszczalna ilość nadtlenków w olejach tłoczonych na zimno jest znacznie wyższa niż w rafinowanych (< 5 meq O₂/kg) [19]. Wartości LOO analizowanych olejów tłoczonych na zimno nie przekroczyły określonej w normach wartości 10 meq O₂/kg [34], z wyjątkiem LOO olejów: słonecznikowego nr 1 oraz z pestek dyni. W badaniach Krygiera i wsp. [11] również stwierdzono przekroczenie wartości LOO = 10 oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno, na 3–4 miesiące przed upływem terminu przydatności do spożycia. Większość polskich olejów tłoczonych na zimno cechuje się półrocznym okresem przydatności do spożycia [34], a oleje rafinowane najczęściej rocznym lub dwuletnim. Porównując stopień utlenienia dwóch olejów słonecznikowych

(o zbliżonym okresie przydatności do spożycia) zapakowanych w różne opakowania (tab. 1) zaobserwowano, że olej zapakowany w bursztynowe szkło miał wielokrotnie niższą zawartość nadtlenków niż olej w opakowaniu z jasnego tworzywa sztucznego PET (tab. 2). Badania Tańskiej i Rodkiewicz [30] wykazały istotny wpływ okresu przydatności do spożycia oraz rodzaju opakowania na wysokość LOO olejów handlowych. Oleje zapakowane w ciemne butelki miały niższe LOO niż zapakowane w szkło bezbarwne.

W przypadku oliw dziewiczych wartości LOO były bardzo zróżnicowane i wahały się od 5,8 do 36,7 meq O₂/kg. Nie zaobserwowano zależności między ich okresem przydatności do spożycia a stopniem utlenienia. Analizowane oliwy miały bardzo długie, nawet dwuletnie okresy przydatności do spożycia. Liczba nadtlenkowa dwóch oliw przekroczyła graniczną wartość 20 meq O₂/kg [3], na ponad rok przed upływem terminu przydatności do spożycia. Zbliżony zakres wartości LOO w oliwach podają Koski i wsp. [10] (18 i 27 meq O₂/kg), Matuszewska i wsp. [14] (10,4–22,2 meq O₂/kg) oraz Flaczyk i wsp. [5] (10,7-19,1 meq O₂/kg). Flaczyk i wsp. [5] stwierdzili w swoich badaniach, że podczas przechowywania oliw extra virgin w niskiej temperaturze, bez dostępu światła (szczególnie po 6 i 10 miesiącach), nastąpił statystycznie istotny spadek zawartości nadtlenków i wzrost stabilności oksydatywnej oliw w teście Rancimat, co prawdopodobnie spowodowane zostało regeneracją naturalnych przeciwutleniaczy.

Na podstawie zawartości nadtlenków, jako jedynej cechy charakterystycznej, nie można wysnuć jednoznacznych wniosków o stanie utlenienia oleju. Liczba anizydynowa (LA) określając zawartość aldehydów – produktów rozkładu nadtlenków i hydroksynadtlenków, pozwala stwierdzić faktyczny stan oleju i wnioskować o jego stabilności [9]. Wartości LA olejów z nasion tłoczonych na zimno wahały się od 0,5 do 10,9, a w przypadku oliw od 3,2 do 7,3 (tab. 2). Najmniej wtórnych produktów utlenienia zawierały oleje: arachidowe, sezamowy, kukurydziany, słonecznikowy nr 2, a najwięcej oleje z pestek winogron i oliwy extra virgin, podobnie jak w badaniach Tańskiej i Rodkiewicz [30]. Spośród analizowanych olejów najwyższymi wartościami LA, przekraczającymi określoną w normie dla olejów rafinowanych wartość 8 [19], charakteryzowały się oleje z pestek winogron. Może to świadczyć o tym, że zostały poddane w procesie technologicznym rafinacji, szczególnie że potwierdziły to również inne oceniane wyróżniki jakości. Oleje te były bez smaku i zapachu, miały bardzo jasną barwę i najniższą z analizowanych liczbę kwasową, również okres przydatności do spożycia tych olejów był bardzo długi (16 i 21 miesięcy). Na etykiecie producent nie deklarował rafinacji, była tylko informacja „tłoczony na zimno”.

Oleje tłoczone na zimno, w odróżnieniu od rafinowanych, charakteryzują się znacznie niższą liczbą anizydynową, ponieważ nie stosuje się wysokiej temperatury w procesie ich otrzymywania. Proces rafinacji szczególnie odwanianie, zdaje się decydować o wysokiej zawartości wtórnych produktów utlenienia w olejach rafinowanych [13].

Oznaczenie LOO i LA umożliwiło dodatkowo określenie wskaźnika Totox, który w sposób umowny wyraża ogólny stopień utlenienia olejów [9, 18, 29]. Wartość wskaźnika

Totox wahała się w szerokim zakresie, od 7,2 w oleju słonecznikowym nr 2 do 62,2 w oleju z pestek dyni (tab. 2). W przypadku oliw jego wartość była również wysoka (17,9–77,5). Uznaje się, że graniczny poziom wyznaczający dobrą jakość olejów jadalnych, to wartość wskaźnika Totox równa 10 [1, 9, 17, 29]. Zatem uzyskane w pracy bardzo wysokie wartości LOO i LA świadczyły o niskiej jakości analizowanych olejów, na wiele miesięcy przed upływem deklarowanego terminu przydatności do spożycia, z wyjątkiem oleju słonecznikowego nr 2. Można przewidywać, że stopień ich utlenienia jeszcze bardziej pogłębił się w tym okresie. Należy jednak pamiętać, że oleje tłoczone na zimno mają określony w normach wyższy stopień utlenienia niż oleje rafinowane [3, 19, 34]. Równie wysokie wartości wskaźnika Totox w przypadku oliw extra virgin i olejów z pestek winogron publikowane są w literaturze przedmiotu [5, 30]. Najniższą wartość wskaźnika Totox miał olej słonecznikowy zapakowany w butelkę ze szkła bursztynowego, a jedną z najwyższych olej z pestek dyni, też w ciemnej butelce, oba o zbliżonym okresie przydatności do spożycia, wynoszącym 3 i 4 miesiące.

Wydaje się, że decydujący wpływ na zmiany oksydacyjne w olejach naturalnych, nierafinowanych, ma skład chemiczny lipidów (skład kwasów tłuszczowych, zawartość naturalnych przeciwutleniaczy i proutleniaczy) i w związku z tym podatność danego oleju na działanie czynników środowiska [29]. Wysoki stopień utlenienia badanych olejów tłoczonych na zimno mógł być spowodowany również złą jakością użytego surowca, a w dalszej kolejności nieodpowiednimi warunkami otrzymywania i przechowywania olejów.

Stabilność oksydacyjna oleju jest bardzo ważnym wyróżnikiem jakości, określającym przydatność tego produktu do celów spożywczych. Do badania stabilności olejów coraz częściej stosuje się testy przyspieszone, jednym z nich jest test Rancimat [16, 29]. Najwyższą stabilność w teście Rancimat miały oliwy z oliwek. Najdłuższy czas indukcji miała oliwa włoska nr 2 (20,9 h), a najkrótszy hiszpańska oliwa nr 8 (4,2 h). Podobnie dużą rozpiętość czasu indukcji w teście Rancimat, w oliwach extra virgin, uzyskali inni badacze [5, 6, 10, 14]. Wśród olejów z nasion najbardziej stabilny był olej z pestek dyni (12,3 h), a najmniej olej słonecznikowy nr 1 (2,1 h) (tab. 2). Należy zaznaczyć, że badane oleje i oliwy miały różną datę przydatności do spożycia i różny stopień utlenienia. Niska wyjściowa LOO nie wpłynęła istotnie na dłuższy czas indukcji olejów w teście Rancimat, najbardziej stabilne były oliwy i olej z pestek dyni charakteryzujące się bardzo wysokimi LOO. Taki wpływ sugerowano w badaniach Krygiera i wsp. [11]. Również Flaczyk i wsp. [5] nie stwierdzili bezpośredniego związku pomiędzy zawartością nadtlenuków

Tabela 2

Charakterystyka olejów z nasion tłoczonych na zimno i oliw extra virgin.
The cold – pressed seeds oils and extra virgin olive oils characteristics.

Oleje Oils	LK Acid value	LOO Peroxide	LA Anisidine	Wskaźnik Totox	Czas indukcji Induction
---------------	------------------	-----------------	-----------------	-------------------	----------------------------

	[mg KOH/g]	value [meq O ₂ /kg]	value	Totox index	time [h]
Sojowy / Soybean	2,24 ^l	9,40 ^g	4,67 ^{ij}	23,47 ^h	4,23 ^c
Sezamowy / Sesame	1,34 ^g	5,02 ^c	0,75 ^b	10,79 ^b	4,70 ^{de}
Słonecznikowy nr 1 Sunflower no 1	2,35 ^l	17,55 ^l	4,01 ^g	39,11 ^k	2,11 ^a
Słonecznikowy nr 2 Sunflower no 2	2,23 ^l	3,36 ^b	0,50 ^a	7,22 ^a	3,10 ^b
Rzepakowy / Rapeseed	1,68 ^j	5,23 ^c	1,21 ^d	11,67 ^c	5,12 ^e
Kukurydziany / Maize	4,93 ⁿ	6,16 ^e	0,97 ^c	13,29 ^d	4,33 ^c
Arachidowy nr 1 Peanut no 1	1,35 ^g	7,33 ^f	0,86 ^{b,c}	15,52 ^e	4,90 ^{de}
Arachidowy nr 2 Peanut no 2	1,57 ⁱ	5,81 ^d	0,90 ^c	15,52 ^e	4,55 ^{cd}
Z pestek dyni / Pumpkin	2,87 ^m	27,62 ⁿ	6,92 ^m	62,16 ^l	12,27 ⁱ
Z pestek winogron nr1 Grapeseed no 1	0,34 ^a	7,29 ^f	7,90 ^o	22,48 ^h	3,03 ^c
Z pestek winogron nr 2 Grapeseed no 2	0,34 ^a	3,12 ^a	10,9 ^p	17,14 ^f	3,31 ^c
Oliwa nr 1 / Olive no 1	1,01 ^e	15,28 ^k	3,37 ^f	33,93 ^j	7,92 ^f
Oliwa nr 2 / Olive no 2	0,86 ^c	13,00 ⁱ	7,30 ⁿ	33,30 ^j	20,87 ^k
Oliwa nr 3 / Olive no 3	0,90 ^d	13,55 ⁱ	5,93 ^l	33,03 ^j	10,53 ^h
Oliwa nr 4 / Olive no 4	1,23 ^f	36,72 ^o	4,10 ^h	77,54 ^m	9,09 ^g
Oliwa nr 5 / Olive no 5	0,90 ^d	18,08 ^l	3,19 ^e	39,35 ^k	7,79 ^f
Oliwa nr 6 / Olive no 6	1,46 ^h	17,26 ^l	5,81 ^l	40,33 ^l	7,82 ^f
Oliwa nr 7 / Olive no 7	1,80 ^k	21,18 ^m	4,48 ⁱ	46,84 ^l	5,17 ^e
Oliwa nr 8 / Olive no 8	1,01 ^e	5,85 ^d	6,18 ^l	17,88 ^g	4,23 ^c
Oliwa nr 9 / Olive no 9	0,67 ^b	11,11 ^h	4,62 ⁱ	26,84 ^l	14,33 ^j
Oliwa nr 10 / Olive no 10	1,01 ^e	14,3 ^j	5,10 ^k	33,36 ^j	10,47 ^h

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b .. - wartości oznaczone tą samą literą w kolumnie nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha = 0,05$,

a, b .. - values marked by the same letter in the column are not significantly different at $\alpha = 0,05$.

w oliwach a ich stabilnością oksydacyjną. Czynnikiem decydującym o wysokiej trwałości olejów jest m.in. skład kwasów tłuszczowych oraz obecność naturalnych przeciwutleniaczy (związki fenolowe, tokoferole, skwalen) szczególnie w przypadku oliw extra virgin [10, 14, 29].

Tabela 3

Zawartość wybranych pierwiastków w olejach z nasion tłoczonych na zimno i oliwach extra virgin [mg/kg]
Content of chosen elements in cold-pressed seeds oils and extra virgin olive oils [mg/kg]

Oleje / Oils	Fe	Cu	Cd	Pb	As	Hg	Zn
--------------	----	----	----	----	----	----	----

Sojowy / Soybean	1,90	0,17	0,010	0,06	<0,005	<0,005	0,63
Sezamowy / Sesame	0,57	0,07	0,012	0,05	<0,005	<0,005	0,62
Słonecznikowy nr 1 / Sunflower no 1	0,50	0,05	0,015	0,07	<0,005	<0,005	0,37
Słonecznikowy nr 2 / Sunflower no 2	0,57	0,03	0,005	0,05	0,010	<0,005	0,13
Rzepakowy / Rapeseed	0,50	0,05	0,010	0,09	<0,005	<0,005	0,13
Kukurydziany / Maize	0,49	0,10	0,005	0,09	<0,005	<0,005	1,57
Arachidowy nr 1 / Peanut no 1	0,98	0,12	0,017	0,09	<0,005	<0,005	0,75
Arachidowy nr 2 / Peanut no 2	0,85	0,12	0,004	0,05	<0,005	<0,005	1,05
Z pestek dyni / Pumpkin	1,30	1,10	0,005	0,10	<0,005	<0,005	0,33
Z pestek winogron nr1 / Grapeseed no 1	0,99	0,07	0,010	0,10	<0,005	<0,005	0,10
Z pestek winogron nr 2 / Grapeseed no 2	0,22	0,11	0,005	0,05	<0,005	<0,005	0,07
Oliwa nr 1 / Olive no 1	0,64	0,02	0,005	0,08	<0,005	<0,005	0,42
Oliwa nr 2 / Olive no 2	0,69	0,09	0,007	0,03	<0,005	<0,005	0,46
Oliwa nr 3 / Olive no 3	0,60	0,03	0,002	0,06	<0,005	<0,005	0,32
Oliwa nr 4 / Olive no 4	0,20	0,07	0,002	0,06	<0,005	<0,005	0,27
Oliwa nr 5 / Olive no 5	0,86	0,05	0,013	0,07	<0,005	<0,005	0,44
Oliwa nr 6 / Olive no 6	0,25	0,03	0,005	0,05	<0,005	<0,005	0,25
Oliwa nr 7 / Olive no 7	0,52	0,05	0,002	0,03	<0,005	<0,005	0,23
Oliwa nr 8 / Olive no 8	1,70	0,02	0,008	0,02	<0,005	<0,005	0,38
Oliwa nr 9 / Olive no 9	0,35	0,03	0,024	0,03	<0,005	<0,005	0,30
Oliwa nr 10 / Olive no 10	0,60	0,007	0,002	0,06	<0,005	<0,005	0,27

Zawartość oznaczanych pierwiastków jest w olejach niepożądana, jak również może przyczyniać się do zmniejszenia trwałości na skutek katalitycznego działania metali na proces utleniania tłuszczów; dotyczy to szczególnie miedzi i żelaza [1, 29]. Metale są usuwane w procesie rafinacji olejów, istnieje w związku z tym przeświadczenie, że oleje tłoczone na zimno zawierają ich za dużo. Jednak zawartość wybranych badanych pierwiastków w olejach tłoczonych na zimno i oliwach z oliwek była na niskim poziomie, nie przekroczyła dopuszczonych wartości [3, 27] (tab. 3) i była zbliżona do uzyskiwanych w innych badaniach [11, 14]. Jedynie w przypadku oleju z pestek dyni oznaczono zbyt wysoką zawartość miedzi (1,1 mg/kg) w stosunku do przewidzianej w rozporządzeniu MZ [27] wartości 0,4 mg/kg w olejach surowych. Wśród prooksydantów właśnie miedź stanowi największe zagrożenie ze względu na bardzo niskie stężenie tego pierwiastka, rzędu setnych części mg/kg, przy których już obserwuje się przyspieszenie utleniania [29]. Wysoka zawartość miedzi w oleju z pestek dyni, przy jednocześnie bardzo wysokiej zawartości barwników chlorofilowych najprawdopodobniej przyczyniła się do wysokiego stopnia utlenienia tego oleju (Totox = 62,2 meq O₂/kg).

Wnioski

1. Badane oleje i oliwy były produktami o dobrej jakości sensorycznej. Pożądanłość konsumencka olejów z nasion tłoczonych na zimno była wyższa niż oliw extra virgin. Barwa olejów była bardzo zróżnicowana, charakterystyczna dla gatunku surowca, z którego pochodził olej.
2. Dziewicze oliwy z oliwek zawierały mniej wolnych kwasów tłuszczowych w porównaniu z olejami tłoczonymi z nasion, ale więcej nadtlenków i aldehydów. Ogólny stopień utlenienia analizowanych olejów, wyrażony wskaźnikiem Totox, był bardzo wysoki i przekroczył wielokrotnie graniczny poziom, wyznaczający dobrą jakość olejów jadalnych, na wiele miesięcy przed upływem terminu przydatności do spożycia.
3. Najwyższą stabilnością oksydacyjną w teście Rancimat charakteryzowały się dziewicze oliwy z oliwek i olej z pestek dyni, pomimo wysokiej zawartości zarówno pierwotnych, jak i wtórnych produktów utlenienia w tych olejach. Najniższą stabilność oksydacyjną wykazały, szczególnie podatne na utlenianie, oleje słonecznikowe.
4. Zawartość pierwiastków: Fe, Cu, Cd, Pb, As, Hg, Zn była niska w analizowanych olejach i mieściła się w wymaganiach norm dla tego typu olejów, z wyjątkiem podwyższonej zawartości miedzi w oleju z pestek z dyni.

Literatura

- [1] Allen J. C., Hamilton R. J.: Rancidity in foods. Elsevier Science Publishers LTD, London 1998, pp. 30-34.
- [2] Baryłko-Pikielna N.. Sensoryczna analiza profilowa i ocena konsumencka w opracowaniu nowych produktów żywnościowych. Mat. Konf. "Food Product Development". AR Poznań, 1995, s. 207-220.
- [3] Codex Alimentarius: Join FAO/WHO food standards programme. Codex Alimentarius Commission 24 th Session, Geneva (Report of the 17 th Session of the Codex Committee on fats & oils), London 2001.
- [4] De Panfilis F., Toschi G. T., Lecker G.: Quality control for cold-pressed oils. *INFORM*, 1998, **9**, 212-221.
- [5] Flaczyk E., Rudzińska M., Górecka D., Szczepaniak B., Klimczak S., Korczak J.: Ocena wybranych wskaźników jakościowych przechowywanej oliwy „extra virgin”. *Rośliny Oleiste*, 2004, **25**, 213-224.
- [6] Giovacchino L., Sestili S., Vincenzo D.: Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 9-10, 587-601.
- [7] Jankowski P. S., Karpiński R., Cozel A., Krygier K., Cieślak B., Bartnikowska E., Obiedziński M. W.: Badania porównawcze wybranych skażeń chemicznych w olejach roślinnych. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, 279-289.
- [8] Jankowski P. S., Obiedziński M. W.: Badania nad występowaniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w rzepaku i produktach olejarskich. *Tłuszcze Jadalne*, 2000, **35**, 3-4, 112-125.

- [9] Jerzewska M.: Wprowadzenie metody oznaczania liczby anizydynowej i współczynnika Totox w olejach roślinnych i tłuszczach do krajowej praktyki laboratoryjnej. *Rocz. Inst. Przem. Mięś. i Tłuszcz.*, 1991, **28**, 107-117.
- [10] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M.: Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. *Eur. Food Res. Technol.*, 2002, **214**, 294-298.
- [11] Krygier K., Wroniak M., Dobczyński K., Kiełt I., Grześkiewicz St., Obiedziński M. W.: Charakterystyka wybranych rynkowych olejów roślinnych tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, 573-582.
- [12] Luchetti F.: Importance and future of olive oil in the world market – an introduction to olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, **9-10**, 559-563.
- [13] Makareviciene V., Janulis P.: Analiza jakości olejów jadalnych oraz obowiązkowe wymagania. *Tłuszcze Jadalne*, 1999, **34**, 1-2, 15-31.
- [14] Matuszewska M., Wroniak M., Obiedziński M. W., Krygier K.: Charakterystyka wybranych rynkowych oliw z oliwek pod względem jakości w świetle praw Unii Europejskiej i Polski. *Tłuszcze Jadalne*, 2000, **35**, **3-4**, 77-90.
- [15] Niewiadomski H.: Surowce tłuszczowe. WTN. Warszawa 1984, s. 87-250.
- [16] Płatek T.: Metoda określania stabilności oksydacyjnej olejów i tłuszczów w aparacie Rancimat. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30**, 25.
- [17] Podmore J.: Controlling quality in an edible oil refinery. *INFORM*, 1992, **3**, 317-318.
- [18] PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
- [19] PN-A-86908: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Rafinowane oleje roślinne.
- [20] PN-A-86934: 1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczenie barwy.
- [21] PN-EN ISO 6885: 2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [22] PN-ISO 3960: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej.
- [23] PN-ISO 660: 1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości.
- [24] PN-ISO 6886: 1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczenie stabilności oksydacyjnej. Test przyspieszonego utleniania.
- [25] Rotkiewicz D., Konopka I.: Trwałość olejów rzepakowych tłoczonych na zimno z nasion o zróżnicowanej jakości. *Rośliny Oleiste*, 1998, **19**, **2**, 583-591.
- [26] Rotkiewicz D., Konopka I., Tańska M.: Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. *Rośliny Oleiste*, 2002, **23**, 561-579.
- [27] Rozporządzenie MZ z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności, Dz. U. 2003 r. Nr 37, poz. 326.
- [28] Sionek B.: Oleje tłoczone na zimno. *Roczniki PZH*, 1997, **48**, **3**, 283- 294.
- [29] Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 42-61.
- [30] Tańska M., Rotkiewicz D.: Stopień przemiany lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych, *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, **3-4**, 147-155.
- [31] Tawfik M. S., Huyghebaert A.: Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chemistry*, 1999, **64**, 451-459.
- [32] Velasco J., Dobarganes C.: Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, **9-10**, 661-676.
- [33] Wahrburg U., Kratz M., Cullen P.: Mediterranean diet, olive oil and health. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, **9-10**, 698-705.
- [34] ZN-94/SGO-01. Tłuszcze roślinne jadalne. Oleje tłoczone na zimno.

CHARACTERISTIC OF SELECTED COLD PRESSED OILS

S u m m a r y

The aim of this study was to investigate quality of cold-pressed oils coming from Warsaw market. In each oil sensory and physicochemical quality were examined: spectrofotometric colour, acid value, peroxide value, anisidine value, Totox index, oxidative stability in Rancimat test and content of following elements such as: Fe, Cu, Cd, Pb, As, Hg and Zn.

The cold pressed oils characterized of good sensory quality. The flavours of oils and olives were characteristic for each species of types of these products. The consumer desirable for cold pressed seeds oils was higher then for extra virgin olive oils. The colour of cold-pressed oils was different, considering to oil species. Extra virgin olive oil contented less free fatty acids in comparison to cold-pressed seeds oils while more peroxides and aldehydes. Large peroxide and anisidine value of examined oils finally give high value of Totox index 10, which fix good quality of consumption oils. The highest oxidative stability in Rancimat test was stated for extra virgin olive oils and pumpkin seeds oil. The lowest oxidative stability had sunflower oil. Content of marked elements was low in all oils and didn't exceed the set up standards for these types of oils, except cooper content in pumpkin oil.

Key words: cold-pressed oils, extra virgin olive oils, acid value, peroxide value, anisidine value, Totox, oxidative stability, elements ☒