

MAGDALENA WIRKOWSKA, JOANNA BRYŚ, BOLESŁAW KOWALSKI

WPŁYW AKTYWNOŚCI WODY NA STABILNOŚĆ HYDROLITYCZNA I OKSYDATYWNA TŁUSZCZU WYEKSTRAHOWANEGO Z ZIAREN KUKURYDZY

Streszczenie

Tłuszcze zawarte w produktach spożywczych ulegają w naturalnych warunkach wielu przemianom. Zalicza się do nich hydrolizę i autooksydację. Hydroliza tłuszczów prowadzi do powstawania niepełnych acylogliceroli i wolnych kwasów tłuszczowych.

Celem pracy było określenie wpływu aktywności wody na stabilność hydrolityczną i oksydacyjną tłuszczu pochodzącego z ziaren kukurydzy. Próbki kukurydzy przechowywano w atmosferze o trzech różnych aktywnościach wody: 0,328; 0,753; 0,903 w temperaturze 25 °C przez trzy miesiące. Po każdym miesiącu przechowywania ekstrahowano tłuszcz i oznaczano liczbę kwasową, zawartość składników polarnych oraz stabilność oksydacyjną.

Przechowywanie ziaren kukurydzy, niezależnie od aktywności wody, powodowało wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej oraz obniżenie stabilności oksydacyjnej w wyekstrahowanym tłuszczu. Największe zmiany hydrolityczne i oksydacyjne występowały w tłuszczu wyizolowanym z ziaren kukurydzy przechowywanych w atmosferze o najwyższej, spośród badanych, aktywności wody.

Słowa kluczowe: kukurydza, hydroliza, lipidy, stabilność oksydacyjna

Wprowadzenie

Kukurydza zwyczajna (*Zea mays L.*) to gatunek rośliny jednorocznej z rodziny wiechlinowatych, należącej do zbóż. Jej cechy powodują, że jest stosowana w żywieniu człowieka oraz użytkowana jako surowiec pastewny i przemysłowy. Do tych celów wykorzystuje się ziarno, całe kolby lub całe rośliny [4, 14].

Większą część ziarna zajmuje bielmo (średnio 82,9 %), w którym skrobia jest głównym składnikiem. Występuje ona w postaci drobnych ziarenek wypełniających wnętrze ziarna. W znacznej ilości występuje też błonnik (średnio 9,5 %), przy czym największa jego część umiejscowiona jest w szypułce [1, 5]. Bielmo i warstwa aleuro-

nowa zawierają też substancje mineralne, ale dużą zawartością tych składników wyróżnia się zarodek – ok. 78 % całej ilości soli mineralnych [5]. Całe ziarno zawiera średnio 4,3 % lipidów. Składnik ten zgromadzony jest głównie w zarodku, który stanowi ok. 11,1 % masy całego ziarna. W tej części ziarna znajduje się ok. 33,2 % tłuszczu [1].

Tłuszcze zawarte zarówno w produktach, które zawierają duże ilości tego składnika, jak i w produktach które charakteryzują się niskim poziomem lipidów, ulegają wielu przemianom w naturalnych warunkach i podczas procesów technologicznych. Przemiany te można rozważać jako pożądane lub niepożądane. Pierwsze z nich to wszelkiego rodzaju modyfikacje. Drugie wywołują niekorzystne zmiany w tłuszczach, które pogarszają wartość żywieniową produktu. Do tych przemian zalicza się hydrolizę i autooksydację [2].

Hydroliza tłuszczów związana jest z rozpadem wiązań estrowych w cząsteczkach triacylogliceroli pod wpływem wody. Proces ten prowadzi do powstawania diacylogliceroli, monoacylogliceroli i wolnych kwasów tłuszczowych, a w skrajnych przypadkach glicerolu. Uwolnione na skutek hydrolizy kwasy mogą ulegać dalszym wtórnym przemianom o charakterze oksydacyjnym. Proces ten często ogranicza lub wręcz uniemożliwia wykorzystanie i dalsze przechowywanie artykułów spożywczych [2].

Celem pracy było określenie wpływu aktywności wody na stabilność hydrolityczną i oksydacyjną tłuszczu wyekstrahowanego z ziaren kukurydzy, w trakcie trzymiesięcznego przechowywania, poprzez wykazanie zmian, jakie zachodzą w lipidach wyekstrahowanych z ziaren po każdym miesiącu przechowywania.

Material i metody badań

Ziarno kukurydzy pochodziło z Centrali Nasiennej w Warszawie. Próbkki kukurydzy przechowywano w atmosferze o trzech różnych aktywnościach wody: 0,328; 0,753; 0,903 w temp. 25 °C przez 3 miesiące. Badania prowadzono w eksykatorach zawierających nasycone roztwory soli, zapewniające określone warunki wilgotności względnej powietrza. Po każdym miesiącu przechowywania ekstrahowano tłuszcz i oznaczano liczbę kwasową, zawartość składników polarnych oraz stabilność oksydacyjną. Otrzymane wyniki porównywano z próbą kontrolną, czyli z tłuszczem wyekstrahowanym ze świeżych ziaren kukurydzy oraz przechowywanych w temp. 10 °C. Wilgotność próby kontrolnej nie przekraczała 15 %.

Rozdrobnione ziarna kukurydzy poddawano jednokrotnej ekstrakcji na zimno, przy użyciu heksanu. Zawartość tłuszczu w kukurydzy wynosiła około 4,7 %. W tłuszczu wyekstrahowanym oznaczano: liczbę kwasową metodą miareczkową [12], zawartość frakcji polarnej metodą chromatografii kolumnowej (długość kolumny 45 cm, średnica wewnętrzna 2 cm, faza stała Silica gel 60 firmy Merck Sp. z o. o. – wielkość ziaren 0,063 – 0,200 mm tj. 70 – 230 mesh ASTM) [11] oraz stabilność oksydacyjną

metodą Rancimat (temp. pomiaru 120 °C, przepływ powietrza 10 dm³/h) [10]. Każde oznaczenie wykonano w dwóch równoległych powtórzeniach. Znając średnie wartości liczb kwasowych obliczano zawartość wolnych kwasów tłuszczowych. W tym celu wyznaczano masę molową hipotetycznego kwasu tłuszczowego analizowanego surowca. Średnią masę molową hipotetycznego kwasu obliczano na podstawie masy molarnej i procentowej zawartości wybranych kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach tłuszczu wyizolowanego z badanego surowca. Bezwzględna różnica pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń wolnych kwasów tłuszczowych nie przekraczała 3 % wartości średniej tych wyników, co jest zgodne z Polską Normą [12]. W przypadku oznaczeń zawartości związków polarnych bezwzględne różnice pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie były większe niż 1 %.

Wyniki badań poddano analizie statystycznej, stosując oprogramowanie Statgraphics Plus v.4.1 oraz arkusz kalkulacyjny Excel. Przeprowadzono analizę wariancji z użyciem testu LSD ($\alpha = 0,05$), przyjmując następujące czynniki doświadczenia: czas przechowywania oraz aktywność wody.

Wyniki i dyskusja

Bardzo ważną rolę w przechowywaniu ziarna zbóż odgrywa woda. Bierze ona udział zarówno w procesach fizycznych, fizjologicznych, chemicznych, jak i mikrobiologicznych. Reakcje chemiczne zachodzą w każdym zakresie aktywności wody, ale z różną szybkością, przy czym w niektórych reakcjach i przy określonych wartościach a_w woda może nawet zmieniać ich kierunek [9]. W procesach psucia się tłuszczów woda działa bezpośrednio, biorąc udział w różnych reakcjach oraz pośrednio umożliwiając działanie drobnoustrojów i enzymów [14, 15]. Zapewnienie odpowiednich warunków podczas magazynowania, a szczególnie odpowiedniej wilgotności i temperatury gwarantuje odpowiednią jakość surowców. W przyjętym modelu badań sprawdzano w jaki sposób skrajne wartości aktywności wody wpływają na procesy hydrolityczne zachodzące w tłuszczu pochodzącym z ziarna.

W trakcie trzymiesięcznego przechowywania ziaren kukurydzy, niezależnie od aktywności wody, nastąpił statystycznie istotny wzrost zawartości frakcji polarnej i wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczu wyekstrahowanym z tych ziaren (tab. 1 i 2). Wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych mógł być spowodowany częściową hydrolizą wiązań estrowych w cząsteczkach triacylogliceroli lipidów kukurydzy [14, 15].

Analizując wpływ aktywności wody na zmiany hydrolityczne nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy zawartości frakcji polarnej i wolnych kwasów tłuszczowych pomiędzy tłuszczem pochodzącym z kukurydzy przechowywanej w atmosferze o najniższej aktywności wody a próbką kontrolną (tab. 1 i 2). Pomimo niskiej aktywności wody (na poziomie 0,328) w tłuszczu wyekstrahowanym z ziaren kukurydzy

zachodzą jednak przemiany hydrolityczne. Różnice zawartości frakcji polarnej i wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczu po każdym miesiącu przechowywania były statystycznie istotne.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, że im wyższa była aktywność wody, tym większe zmiany hydrolityczne następowały w tłuszczu kukurydzianym.

Tabela 1

Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w lipidach wyizolowanych z ziaren kukurydzy, w trakcie ich przechowywania w atmosferze o różnej aktywności wody.

Concentration of free fatty acids in lipids isolated from corn grains during their storage in the atmosphere characterized by different water activity.

Aktywność wody Water activity	Okres przechowywania [miesiące] Time of storage [months]	FFA [%]	Odchylenie standardowe Standard deviation	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*
Próba kontrolna Control sample	0	5,99	± 0,30	a	a
	1	6,50	± 0,13	b	
	2	7,45	± 0,17	c	
	3	7,93	± 0,17	d	
0,328	0	5,99	± 0,30	a	a
	1	6,61	± 0,03	b	
	2	7,52	± 0,15	c	
	3	8,05	± 0,08	d	
0,753	0	5,98	± 0,30	a	b
	1	9,99	± 0,05	b	
	2	12,72	± 0,09	c	
	3	15,32	± 0,14	d	
0,903	0	5,99	± 0,30	a	c
	1	12,51	± 0,05	b	
	2	16,35	± 0,20	c	
	3	19,16	± 0,03	d	

*te same litery oznaczają brak różnic istotnych statystycznie (ANOVA, $p \leq 0,001$)

*the same letters mean that no statistically significant differences occur (ANOVA, p - value $\leq 0,001$)

Tabela 2

Zawartość frakcji polarnej w lipidach wyizolowanych z ziaren kukurydzy w trakcie ich przechowywania w atmosferze o różnej aktywności wody.

Content of polar fraction in lipids isolated from corn grains during their storage in period of storage in the atmosphere characterized by different water activity.

Aktywność wody Water activity	Okres przechowywania [miesiące] Time of storage [months]	PF [%]	Odchylenie standardowe Standard deviation	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*
Próba kontrolna Control sample	0	6,88	± 0,20	a	a
	1	8,74	± 0,14	b	
	2	13,61	± 0,04	c	
	3	15,01	± 0,16	d	
0,328	0	6,88	± 0,20	a	a
	1	8,71	± 0,01	b	
	2	13,61	± 0,10	c	
	3	15,11	± 0,08	d	
0,753	0	6,88	± 0,20	a	b
	1	11,29	± 0,21	b	
	2	16,14	± 0,16	c	
	3	19,58	± 0,36	d	
0,903	0	6,88	± 0,20	a	c
	1	13,73	± 0,15	b	
	2	19,98	± 0,20	c	
	3	23,83	± 0,13	d	

*te same litery oznaczają brak różnic istotnych statystycznie (ANOVA, $p \leq 0,001$);

*the same letters mean that no statistically significant differences occur (ANOVA, p - value $\leq 0,001$).

Największy wzrost zawartości frakcji polarnej i wolnych kwasów tłuszczowych po trzymiesięcznym okresie przechowywania (o około 13 % FFA i 17 % PF) zaobserwowano w tłuszczu wyizolowanym z ziaren kukurydzy przechowywanych w atmosferze o aktywności wody 0,903. Zawartość tych frakcji po 3. miesiącu przechowywania w próbie kontrolnej wzrosła o 1,94 % FFA i o 8,13 % PF. Jensen i Risbo [6] podają, że w atmosferze o aktywności wody poniżej 0,6 produkt jest stabilny mikrobiologicznie, zachodzą natomiast reakcje chemiczne i enzymatyczne, co wpływa na obniżenie jakości produktu spożywczego.

Występujące w ziarnie kukurydzy lipidy zbudowane są w większości z nienasyconych kwasów tłuszczowych, takich jak linolowy i oleinowy, stanowiących 85 %

ogólnej ilości kwasów tłuszczowych. Szczególnie dużo jest kwasu linolowego – na poziomie około 46 – 60 %. Kwas linolenowy występuje w minimalnych ilościach [3, 8, 13].

Tłuszcz kukurydziany, pomimo wysokiego stopnia nienasycenia, charakteryzuje się dosyć wysoką odpornością na utlenianie, ponieważ zawarte w nim karoteny i tokoferole wykazują działanie przeciwutleniające [7, 14].

Na skutek przechowywania ziaren kukurydzy stabilność oksydacyjna tłuszczu maleje (tab. 3). Znajduje to potwierdzenie w badaniach Wirkowskiej i wsp. [14]. Obniżona odporność tłuszczu na utlenianie może być spowodowana zwiększoną zawartością frakcji nietriacyloglicerolowej [14].

Tabela 3

Stabilność oksydacyjna lipidów wyizolowanych z ziaren kukurydzy w trakcie ich przechowywania w atmosferze o różnej aktywności wody.

Oxidative stability of lipids isolated from corn grains during their storage in the atmosphere characterized by different water activity.

Aktywność wody Water activity	Okres przechowywania [miesiące] Time of storage [months]	Stabilność oksydacyjna Oxidative stability [h]	Odchylenie standardowe Standard deviation	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*	Grupy jednorodne* Homogeneous groups*
Próba kontrolna Control sample	0	10,97	± 0,31	a	a
	1	10,10	± 0,10	b	
	2	8,90	± 0,17	c	
	3	8,00	± 0,18	d	
0,328	0	10,97	± 0,31	a	a
	1	10,13	± 0,21	b	
	2	8,66	± 0,06	c	
	3	7,77	± 0,12	d	
0,753	0	10,97	± 0,31	a	b
	1	8,60	± 0,10	b	
	2	6,31	± 0,09	c	
	3	3,91	± 0,18	d	
0,903	0	10,97	± 0,31	a	c
	1	6,23	± 0,15	b	
	2	3,18	± 0,20	c	
	3	1,07	± 0,17	d	

*te same litery oznaczają brak różnic istotnych statystycznie (ANOVA, $p \leq 0,001$)

*the same letters mean that no statistically significant differences occur (ANOVA, p - value $\leq 0,001$)

Stabilność oksydacyjna po trzymiesięcznym okresie przechowywania w tłuszczu wyizolowanym z próby kontrolnej obniżyła się o około 3 h, podobnie jak w tłuszczu z ziaren przetrzymywanych w atmosferze o aktywności wody 0,328. W tłuszczu wyizolowanym z ziaren przechowywanych przez 3 miesiące w atmosferze o aktywności wody 0,753 stabilność oksydacyjna obniżyła się o około 7 h, natomiast w tłuszczu wyekstrahowanym z ziaren przechowywanych przy aktywności wody 0,903 nastąpiło zmniejszenie stabilności oksydacyjnej o prawie 10 h. Wykazano statystycznie istotną zależność wpływu aktywności wody na stabilność oksydacyjną tłuszczu z kukurydzy (tab. 3).

W reakcjach autooksydacji, związanych z wolnymi rodnikami, woda może przyspieszać lub hamować utlenianie. W środowisku charakteryzującym się małą wartością a_w reakcja utleniania zachodzi, ale wzrost zawartości wody może zmniejszyć szybkość reakcji, co tłumaczy się inaktywacją katalizatorów, tworzeniem wiązań wodorowych z nadtlenkami i prawdopodobnie zmniejszaniem ilości wolnych rodników. Działanie antyoksydacyjne wody podczas utleniania tłuszczu osiąga najwyższą wartość w przypadku a_w odpowiadającej warstwie monomolekularnej. Dalsze zwiększanie a_w do zakresu średniej wilgotności zwiększa szybkość reakcji autooksydacji. Jest to spowodowane zmniejszaniem się lepkości środowiska wodnego, rozpuszczaniem katalizatorów i zwiększaniem ruchliwości reakcji. Następuje także pęcznienie substancji hydrofilnych i eksponowanie nowych powierzchni reakcji. Rola wody jest w tych warunkach prooksydacyjna [9].

Według Jensena i Risbo [6], w produktach zawierających duże ilości kwasów nienasyconych następuje obniżenie stabilności oksydacyjnej podczas przechowywania i stabilność ta jest zależna od wilgotności.

Wnioski

1. Przechowywanie ziarniaków kukurydzy, niezależnie od aktywności wody, powoduje wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej oraz obniżenie stabilności oksydacyjnej wyekstrahowanego tłuszczu.
2. Największe zmiany hydrolityczne i oksydacyjne następują w tłuszczu wyizolowanym z ziaren kukurydzy przechowywanych w atmosferze o najwyższej spośród badanych aktywności wody.
3. Nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy zawartości frakcji polarnej i wolnych kwasów tłuszczowych, a także stabilności oksydacyjnej pomiędzy tłuszczem pochodzącym z kukurydzy przechowywanej w atmosferze o najniższej aktywności wody a próbą kontrolną.
4. Wzrost zawartości frakcji polarnej może wpływać na obniżenie stabilności oksydacyjnej tłuszczu pochodzącego z ziaren kukurydzy.

Praca była prezentowana podczas XIII Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, 28 - 29 maja 2008 r.

Literatura

- [1] Center for Crops Utilization Research, INFORM.
- [2] Drozdowski B. Lipidy. W: Chemia żywności. WNT, Warszawa 2007, s. 73-142.
- [3] Feng F., Myers D.J., Hojilla-Evangelista M.P., Miller K.A., Johnson L.A., Singh S.K.: Quality of corn oil obtained by sequential extraction processing. *Cereal Chemistry*, 2002, **79** (5), 707-709.
- [4] Gąsiorowski H.: Kukurydza. Wiadomości ogólne, część 1. *Przeł. Zboż. Młyn.*, 2005, **10**, 31-33.
- [5] Gąsiorowski H.: Kukurydza. Dalszy ciąg budowy oraz skład chemiczny ziarniaków. *Przeł. Zboż. Młyn.*, 2005, **12**, 8-10.
- [6] Jensen P.N., Risbo J.: Oxidative stability of snack and cereal products in relation to moisture sorption. *Food Chem.*, 2007, **103**, 717-724.
- [7] Małecka M.: Składniki frakcji nietriacyloglicerolowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. *Tłuszcze Jadalne*, 1995, **30** (3), 123-130.
- [8] Naz S., Sheikh H., Siddiqi R., Sayeed S.A.: Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chem.*, 2004, **88**, 253-259.
- [9] Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A.: Ogólna technologia żywności. WNT, Warszawa 1997, s. 339-395, 508-532.
- [10] PN-ISO 6886: 1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- [11] PN-EN ISO 8420:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.
- [12] PN-ISO 660:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [13] Singh J., Singh N., Saxena S.K.: Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch. *J. Food Eng.*, 2002, **52**, 9-16.
- [14] Wirkowska M., Bryś J., Ratusz K., Kowalski B.: Stabilność przeciwutleniająca lipidów kukurydzy. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2** (47), 356-362.
- [15] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1991, s. 103-115.

IMPACT OF WATER ACTIVITY ON HYDROLYTIC & OXIDATIVE STABILITY OF FAT EXTRACTED FROM CORN GRAINS

S u m m a r y

Fats contained in food products undergo various transformations under the natural conditions. Hydrolysis and auto-oxidation are ranked among them. The hydrolysis of fats causes incomplete acylglycerides and free fatty acids to form.

The objective of this study was to determine the impact of water activity on the hydrolytic and oxidative stability of fat derived from corn grains. The samples of corn grains were stored in the atmosphere characterized by three levels of water activity: 0.328; 0.753; and 0.903, at a temperature of 25°C, during a

three month period. After each of the storage months, the fat was extracted and the parameters: acid value, content of polar fractions, and oxidative stability were determined.

No matter what water activity was, storing the corn grain caused that, in the extracted fat, the contents of free fatty acids and polar fractions increased, and the oxidative stability decreased. The highest hydrolytic and oxidative changes occurred in the fat isolated from the corn grains stored in the atmosphere showing the highest water activity among all the atmospheres studied.

Key words: corn, hydrolysis, fat, oxidative stability ☒