

AGNIESZKA KITA, AGNIESZKA TAJNER-CZOPEK, ANNA PĘKSA,
ELŻBIETA RYTEL, GRAŻYNA LISIŃSKA

WPLYW DODATKU PRZECIWUTLENIACZY DO OLEJU SMAŻALNICZEGO NA ZAWARTOŚĆ AKRYLAMIDU W SMAŻONYCH PRODUKTACH ZIEMNIACZANYCH

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu dodatku przeciwutleniaczy do tłuszczu smaźalniczego oraz degradacji medium smaźalniczego na zawartość akrylamidu w smażonych produktach ziemniaczanych. Materiałem użytym do badań było pięć olejów smaźalniczych zawierających olej palmowy. Jako przeciwutleniacze zastosowano butylohydroksychinon (TBHQ) oraz kwas cytrynowy w różnych proporcjach. W świeżych olejach ogrzanych do temperatury 180 °C smażono frytki ziemniaczane i chrupki – z gotowych półproduktów (peletów). W olejach o różnym stopniu degradacji (po 3, 5, 7 i 10 h) smażono frytki ziemniaczane. W otrzymanych smażonych produktach oznaczono zawartość akrylamidu – metodą chromatografii z zastosowaniem MS/MS/HPLC. W olejach smaźalniczych oznaczono zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, liczbę anizydynową oraz skład kwasów tłuszczowych.

Stwierdzono, że rodzaj oleju smaźalniczego oraz stopień jego degradacji wpływały na zawartość akrylamidu w smażonych produktach. Mniejszą zawartością akrylamidu charakteryzowały się produkty smażone w olejach palmowych stabilizowanych jednym przeciwutleniaczem bądź bez dodatku przeciwutleniacza. Smażenie w olejach zdegradowanych zwiększało zawartość akrylamidu we frytkach ziemniaczanych.

Słowa kluczowe: akrylamid, frytki, chrupki, olej smaźalniczy, przeciwutleniacze

Wprowadzenie

Smażone produkty ziemniaczane są od lat bardzo popularne. Należą do nich zarówno typowe przekąski (czipsy ziemniaczane, różnego rodzaju chrupki) jak i produkty stanowiące dodatek do dań głównych (frytki ziemniaczane, talarki, krokiety itp.).

Dr hab. inż. A. Kita, prof. UP, dr inż. A. Tajner-Czopek, dr hab. inż. A. Pęksa, prof. UP, prof. dr hab. G. Lisińska, Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-630 Wrocław

Niezależnie od wielkości i kształtu, produkty te podczas smażenia zyskują pożądane cechy sensoryczne, takie jak: charakterystyczna złocisto-żółta barwa, typowy smak i zapach oraz chrupka i delikatna konsystencja części zewnętrznej [8].

W procesie smażenia dochodzi również do tworzenia niepożądanego składnika gotowych produktów – akrylamidu. Związek ten, zaliczany do grupy substancji potencjalnie rakotwórczych dla człowieka (Grupa 2A), powstaje jako jeden z produktów reakcji Maillarda. Jego prekursorami są cukry redukujące (glukoza, fruktoza) oraz aminokwas – asparagina. W większości produktów węglowodanowych cukry redukujące znajdujące się w surowcu są głównym karbonylowym składnikiem reagującym z wolną asparaginą [4]. Jednak składniki karbonylowe mogą również powstawać w wyniku utleniania tłuszczów, szczególnie w procesach termicznych. Produkty utleniania tłuszczu stanowią dużą grupę niestabilnych składników, które mogą ulegać dalszym przekształceniom, w wyniku czego powstaje mieszanina związków różniących się ciężarem właściwym, właściwościami zapachowymi i znaczeniem biologicznym. Należą do nich: aldehydy, ketony, alkohole, epoksydy i węglowodory. Chociaż chemiczna struktura lipidów i węglowodanów jest całkowicie odmienna, zarówno produkty reakcji utleniania tłuszczów, jak i reakcji Maillarda, zawierają składniki karbonylowe. Stąd też niektóre produkty utleniania tłuszczów mogą reagować z wolną asparaginą tworząc akrylamid [3].

Tłuszcz smażalniczy odgrywa w procesie smażenia dwojaką rolę: jest nośnikiem ciepła oraz staje się nowym składnikiem smażonej żywności, w której częściowo zastępuje usuniętą w wyniku parowania wodę. Kontakt z tlenem atmosferycznym, wodą oraz innymi składnikami znajdującymi się w smażonym produkcie, a także wysoka temperatura procesu (średnio 160 - 180 °C) sprawia, że tłuszcz smażalniczy ulega degradacji [7]. Tempo degradacji uzależnione jest również od właściwości tłuszczu smażalniczego, a szczególnie zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, których ilość powinna być jak najmniejsza. Stąd też od kilku lat preferowanymi tłuszczami smażalniczymi są oleje palmowe, a w szczególności ich frakcja płynna – oleina palmowa [9]. Tłuszcze te charakteryzują się dużą zawartością kwasów nasyconych (ok. 50 %) oraz małą wielonienasyconych (poniżej 10 %) co sprawia, że wyróżniają się dobrą stabilnością termooksydacyjną.

Czynnikiem, który dodatkowo może zwiększyć stabilność tłuszczu w procesie smażenia jest dodatek substancji o działaniu przeciwutleniającym. Substancje te działają przerywając reakcję łańcuchową przez konwersję rodników do bardziej stabilnych związków (przeciwutleniacze pierwotne) bądź opóźniając utlenianie lipidów w wyniku procesów innych niż przerywanie łańcucha autooksydacji (przeciwutleniacze wtórne). Do przeciwutleniaczy najczęściej stosowanych w tłuszczach smażalniczych, spośród związków syntetycznych, należą: trzyczlorowy butylohydroksychinon (TBHQ), dietylbutylohydroksytoluenu (BHT), mono-tert-butylohydroksyanizol (BHA), estry kwa-

su galusowego, a spośród naturalnych preparaty z owsa bogate w $\Delta 5$ -awenasterol, sezamol lub γ -oryzanol [14]. Ich skuteczność uzależniona jest zarówno od ilości, jak i aktywności danego związku. Stąd też oleje smażalnicze często stabilizuje się mieszaniną substancji o właściwościach przeciwutleniających. Choć wpływ różnego rodzaju substancji o właściwościach przeciwutleniających na stabilność termooksydacyjną tłuszczów smażalniczych jest szeroko dyskutowany, sprzeczne informacje pojawiają się odnośnie ich wpływu na powstawanie akrylamidu.

Celem badań było określenie wpływu dodatku przeciwutleniaczy do tłuszczu smażalniczego oraz degradacji medium smażalniczego na zawartość akrylamidu w smażonych produktach ziemniaczanych.

Material i metody badań

Materiałem użytym do badań były mrożone frytki ziemniaczane po pierwszym stopniu smażenia (o zawartości tłuszczu 3,5 %) zakupione w lokalnym hipermarkecie oraz pelety ziemniaczane w kształcie „duszków” otrzymane z zakładu produkującego produkty przekąskowe. Jako media smażalnicze użyto pięć rodzajów tłuszczów palmowych: olej palmowy z dodatkiem kwasu cytrynowego (E330) w ilości 50 ppm (PO-E330), olej palmowy z dodatkiem trzeciorzędowego butylohydroksychinonu (TBHQ) w ilości 1000 ppm (PO-TBHQ-1000), olej palmowy z dodatkiem TBHQ w ilości 200 ppm (PO-TBHQ-200), olej palmowy z dodatkiem kwasu cytrynowego (200 ppm) i TBHQ (1000 ppm) (PO-E330-TBHQ), mieszanina oleju palmowego z olejem rzepakowym (PO-RO). Tłuszcze pochodziły od jednego z krajowych producentów tłuszczów smażalniczych.

Zamrożone frytki ziemniaczane (porcje 100 g) i pelety (porcje 25 g) smażono w pięciu rodzajach olejów w smażalnikach typu Beckers o pojemności 4 dm³. Smażenie przeprowadzano w olejach ogrzanych do temp. 180 °C. W celu uzyskania różnych stopni degradacji oleju smażenie frytek prowadzono w cyklach 20-minutowych (3 min smażenia i 17 min ogrzewania oleju). Całkowity czas ogrzewania i smażenia wyniósł 10 h. Do analiz pobierano frytki po 0, 3, 5, 7 i 10 h procesu oraz chrupki smażone w olejach świeżych (0 h). Doświadczenie przeprowadzono w dwóch powtórzeniach technologicznych.

W produktach smażonych (frytki i chrupki) oznaczano zawartość akrylamidu – metodą chromatografii przy użyciu aparatu HPLC/MS/MS, opracowaną przez Hoenicke i wsp. [6], Rosen i Hellenäs [12], a zmodyfikowaną w Katedrze Technologii Rolnej i Przechowalnictwa Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu [15]. W tłuszczach smażalniczych oznaczano skład kwasów tłuszczowych (w próbach wyjściowych) – metodą chromatografii gazowej, liczbę kwasową oraz liczbę anizydynową [1, 7].

Uzyskane wyniki badań poddano obliczeniom statystycznym przy użyciu programu Statistica v. 8.0. Przeprowadzono jednokierunkową analizę wariancji i wyzna-

czono grupy homogeniczne za pomocą testu Duncana (na poziomie istotności $p \leq 0,05$).

Wyniki i dyskusja

Tłuszcze smaźalnicze charakteryzowały się typowym składem kwasów tłuszczowych (tab. 1). W tłuszczach palmowych (PO) dominował kwas palmitynowy, stanowiąc około 50 % wszystkich kwasów tłuszczowych, a udział kwasu oleinowego wynosił ponad 30 %. Jedynie olej będący mieszaniną oleju palmowego i rzepakowego (PO-RO) zawierał znacznie większe ilości kwasu oleinowego – 48,1 %. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) oraz produktów utleniania tłuszczu, wyrażonych jako liczba anizydynowa, kształtowała się na prawidłowym niskim poziomie. W kolejnych okresach smażenia we wszystkich olejach pojawiały się produkty degradacji tłuszczu (tab. 2). Największe tempo przemian zaobserwowano w oleju niestabilizowanym dodatkiem przeciwutleniaczy – mieszaninie oleju palmowego i rzepakowego (PO-RO). Spośród olejów palmowych najmniejsze zmiany nastąpiły w oleju PO-E330 a największe w oleju PO-TBHQ-E330.

Tabela 1

Charakterystyka olejów palmowych użytych jako media smaźalnicze.
Profile of fresh palm oils used as frying media.

Olej smaźalniczy Frying medium	Przeciwutleniacz Antioxidant [ppm]	$C_{16} - C_{18}$ kwasy tłuszczowe $C_{16} - C_{18}$ fatty acids [%]					Liczba anizydynowa Anisidine Value	WKT FFA [%]
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3		
PO-E330	50	45,92	4,35	37,76	8,41	0,1	2	0,08
PO-TBHQ-1000	1000							
PO-TBHQ-200	200							
PO-TBHQ-E330	200 + 50							
PO-RO	–	25,72	2,72	48,02	13,93	4,46	3	0,05

Objaśnienia: / Explanatory notes:

PO – olej palmowy / palm oil; RO – olej rzepakowy / rapeseed oil.

W tłuszczach ogrzanych do temp. 180 °C wysmażono chrupki (z gotowych półproduktów – peletów) oraz frytki ziemniaczane (używając frytki mrożone po pierwszym stopniu smażenia). W tak otrzymanych produktach oznaczono zawartość akrylamidu (rys. 1 i 2). Niezależnie od rodzaju użytego oleju smaźalniczego większą zawartością akrylamidu charakteryzowały się chrupki, co związane było z innym składem surowcowym, mniejszą wilgotnością początkową oraz wyższym stopniem odwodnie-

nia gotowego produktu. Porównując wpływ oleju smaźalniczego, największą zawartością akrylamidu charakteryzowały się produkty smaźone w mieszaninie oleju palmowego i rzepakowego (PO-RO) (chrupki – 836 ppm, frytki – 580 ppm) a najmniejszą w oleju palmowym z dodatkiem TBHQ (PO-TBHQ-1000) (odpowiednio 409 i 232 ppm). Spośród olejów palmowych stabilizowanych przeciwutleniaczami największe ilości akrylamidu tworzyły się w produktach smaźonych w oleju, który zawierał zarówno TBHQ, jak i kwas cytrynowy (PO-TBHQ-E330). Różnice pod względem ilości tworzącego się w smaźonych produktach akrylamidu w zależności od rodzaju użytego oleju były statystycznie istotne, co sugeruje, że dodatek przeciwutleniaczy wpłynął na tempo syntezy tego niepożądanego związku.

Tabela 2

Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) i produktów utleniania tłuszczów w olejach smaźalniczych po 5 i 10 h ogrzewania i smaźenia frytek.

Content of free fatty acids (FFA) and fat oxidation products in frying oils 5 and 10 hours after heating and frying French fries.

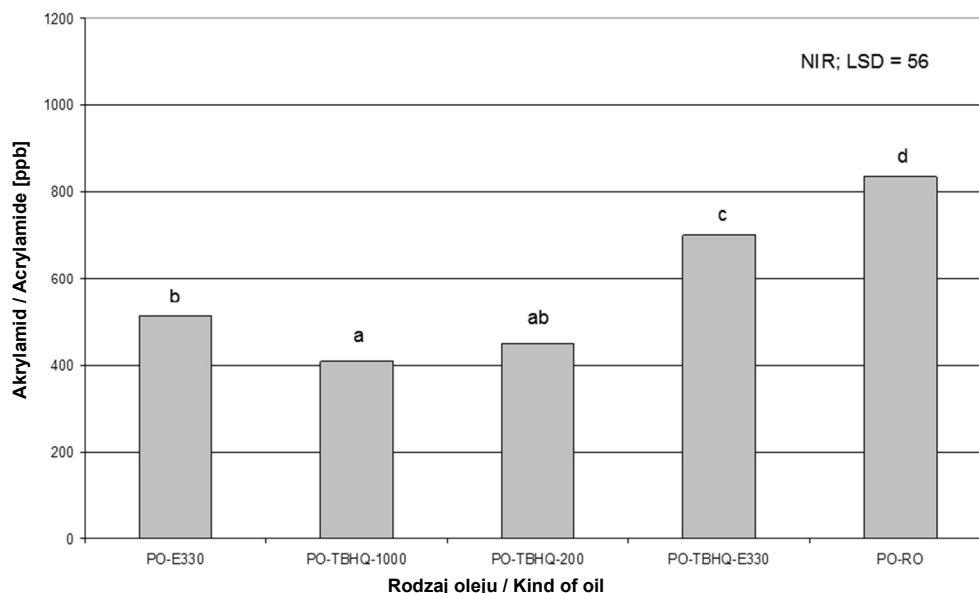
Olej smaźalniczy Frying medium	WKT / FFA [%]		Liczba anizydynowa Anisidine Value	
	5 h	10 h	5 h	10 h
PO-E330	0,25 ± 0,03	0,40 ± 0,03	17 ± 1,5	18 ± 0,8
PO-TBHQ-1000	0,16 ± 0,02	0,30 ± 0,03	15 ± 1,3	12 ± 1,2
PO-TBHQ-200	0,18 ± 0,02	0,27 ± 0,02	31 ± 2,1	42 ± 1,9
PO-TBHQ-E330	0,31 ± 0,05	0,53 ± 0,04	30 ± 1,8	51 ± 1,7
PO-RO	0,32 ± 0,04	0,63 ± 0,05	24 ± 0,9	55 ± 2,2

Objaśnienie:/ Explanatory note:

$\bar{X} \pm SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation

Podobne wyniki, sugerujące pozytywny wpływ przeciwutleniaczy, uzyskali również inni badacze. Napolitano i wsp. [11] wykazali, że chipsy ziemniaczane smaźone w oliwie z oliwek o największej zawartości naturalnych związków fenolowych zawierały do 20 % mniej akrylamidu niż chipsy smaźone w oliwie o najmniejszej ich zawartości. Z kolei Zhang i wsp. [18] wykazali pozytywne działanie przeciwutleniaczy pozyskiwanych z liści bambusa zastosowanych do moczenia plasterków ziemniaczanych przed smaźeniem czipsów. Natomiast Rydberg i wsp. [13] nie stwierdzili żadnego wpływu dodatku zarówno przeciwutleniaczy (palmitynianu askorbylu i askorbinianu sodu), jak i substancji działających prooksydatywnie (nadtlenek benzoilu i nadtlenek wodoru) na ilość tworzącego się akrylamidu. Z kolei Vattem i Shetty [16] zaobserwowali, że potraktowanie plasterków ziemniaczanych działaniu fenolowych przeciwutle-

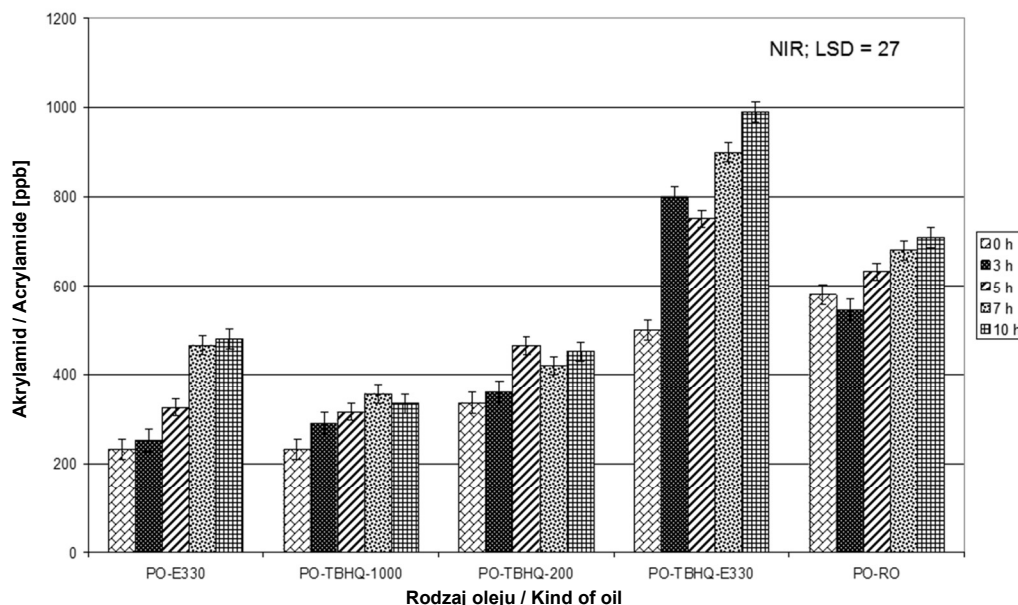
niaczy uzyskiwanych z żurawiny i oregano powodowało zwiększenie ilości tworzącego się w procesie smażenia akrylamidu.



Rys. 1. Zawartość akrylamidu w chrupkach ziemniaczanych smażonych w pięciu rodzajach olejów palmowych z różnym dodatkiem przeciwutleniaczy.

Fig. 1. Content of acrylamide in potato snacks fried in five kinds of palm oils with varying amounts of antioxidants added.

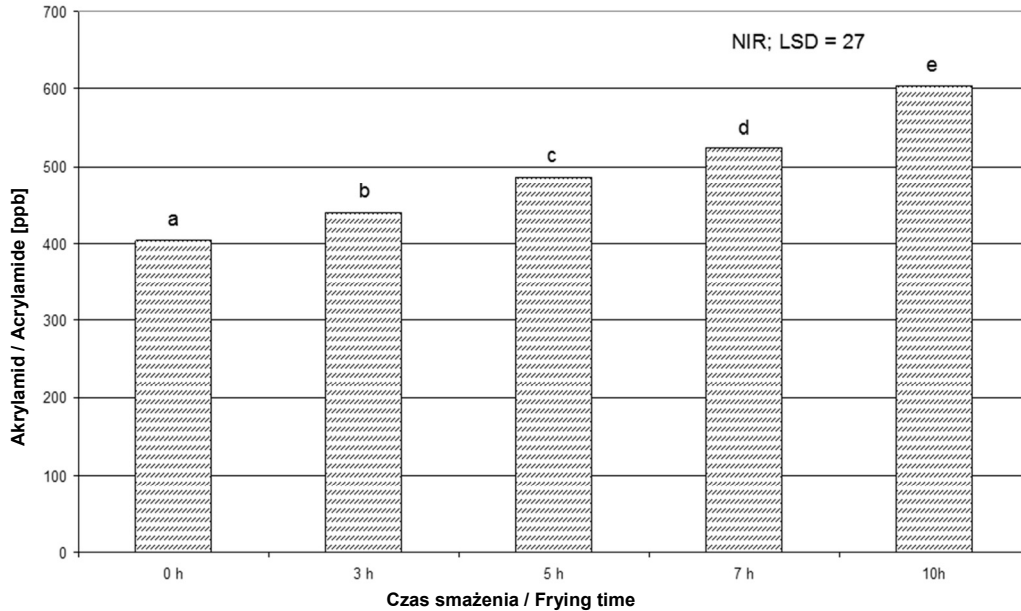
W przeprowadzonym doświadczeniu obserwowano również wpływ stopnia degradacji medium smażalniczego na zawartość akrylamidu we frytkach ziemniaczanych (rys. 2). Niezależnie od rodzaju tłuszczu smażalniczego w kolejnych okresach smażenia obserwowano stopniowe zwiększanie ilości powstającego akrylamidu. We frytkach smażonych w świeżych olejach średnia zawartość akrylamidu wynosiła 404 ppm, a w olejach po 10 h trwania procesu 604 ppm (rys. 3). Spośród analizowanych olejów najmniejsze zmiany w zakresie ilości tworzącego się akrylamidu stwierdzono w oleju PO-TBHQ-1000, a największe w PO-TBHQ-E330. Zastosowanie dodatku mieszaniny związków o działaniu przeciwutleniającym stwarzało najlepsze warunki do tworzenia akrylamidu. Związane mogło to być z nieznacznym efektem ochronnym, o czym świadczą wyniki analiz chemicznych oleju. Podobnym tempem degradacji oleju charakteryzowała się również mieszanina oleju palmowego z rzepakowym (PO-RO), a smażone w niej frytki zawierały także znacznie większe ilości akrylamidu niż produkty smażone w pozostałych trzech olejach palmowych.



Rys. 2. Zawartość akrylamidu we frytkach ziemniaczanych smażonych w pięciu rodzajach olejów palmowych z dodatkiem przeciwutleniaczy i o różnym stopniu degradacji olejów.

Fig. 2. Content of acrylamide in French fries fried in five kinds of palm oils with antioxidants added and with varying degree of oil degradation.

Wpływ stopnia degradacji oleju na ilość tworzącego się akrylamidu był przedmiotem badań. Mestdagh i wsp. [10] porównywali ilość tworzącego się akrylamidu w układzie modelowym oraz we frytkach ziemniaczanych smażonych w olejach o różnym stopniu nienasycenia i degradacji. Nie wykazali jednak żadnej zależności pomiędzy stopniem degradacji oleju a zawartością akrylamidu. Natomiast Arribas-Lorenzo i wsp. [2] stwierdzili, że produkty otrzymane z zastosowaniem termooksydowanych olejów charakteryzowały się znacznie większą zawartością akrylamidu. Niejednoznaczne wyniki wynikają ze złożoności procesu degradacji tłuszczu i powstających produktów. Zamora i Hidalgo [17] wykazali, że ilość tworzącego się akrylamidu uzależniona jest od obecności związków lotnych powstających podczas utleniania tłuszczu – między innymi 2,4-dekadienu, któremu przypisuje się rolę promotora w syntezie akrylamidu. Stąd też, pomimo że istnieją pewne zależności pomiędzy stopniem degradacji medium smażalniczego a ilością powstającego akrylamidu, zagadnienie to jeszcze nie do końca zostało wyjaśnione.



Rys. 3. Zawartość akrylamidu we frytkach ziemniaczanych smażonych w pięciu rodzajach olejów palmowych z dodatkiem przeciwutleniaczy i o różnym stopniu degradacji (wartości średnie dla rodzaju oleju).

Fig. 3. Content of acrylamide in French fries fried in five kinds of palm oils with antioxidants added and with varying degree of oil degradation (mean values for each kind of oil).

Wnioski

1. Rodzaj oleju smażalniczego oraz stopień jego degradacji wpływały na zawartość akrylamidu w smażonych produktach.
2. Większą zawartością akrylamidu (średnio o 50 %), niezależnie od rodzaju medium smażalniczego, charakteryzowały się chrupki ziemniaczane w porównaniu z frytkami.
3. Mniejszą zawartością akrylamidu charakteryzowały się produkty smażone w olejach palmowych stabilizowanych jednym przeciwutleniaczem bądź bez dodatku przeciwutleniacza.
4. Smażenie w olejach zdegradowanych zwiększało zawartość akrylamidu we frytkach ziemniaczanych.

Literatura

- [1] AOAC 1995. Official methods of analytical chemistry. 5th Ed. Association of Official Analytical Chemistry: 1-4.
- [2] Arribas-Lorenzo G., Fogliano V., Morales F.J.: Acrylamide formation in cookie system as influenced by the oil phenol profile and degree of oxidation. *Eur. Food Res. Technol.*, 2009, **229**, 63-72.
- [3] Capuano E., Oliviero T., Açar Ö.Ç., Gökmen V., Fogliano V.: Lipid oxidation promotes acrylamide formation in fat-rich model systems. *Food Res. Int.*, 2010, **43**, 1021-1026.
- [4] Friedman M., Levin C.: Review of methods for the reduction of dietary content and toxicity of acrylamide. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 6113-6140.
- [5] Gertz C., Klostermann S.: Analysis of acrylamide and mechanism of its formation in deep-fried products. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 762-771.
- [6] Hoenicke K., Gaterman R., Herde W., Hartig L.: Analysis of acrylamide In different foodstuffs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography – tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **504**, 207-215.
- [7] Kita A., Lisińska G., Powolny M.: The influence of frying medium degradation on fat uptake and texture of French fries. *J. Sci. Food Agric.*, 2005, **85** (7), 1113-1118.
- [8] Kita A., Lisińska G., Tajner-Czopek A., Pęksa A., Rytel E.: The properties of potato snacks influenced by the frying medium. In: Yee N., Bussel W. (Eds) *Potato IV. Food 3 (Special Issue 2)*, 2009, pp. 93-98.
- [9] Matthäus B.: Use of palm oil for frying in comparison with other high-stability oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2007, **109**, 400-409.
- [10] Mestdagh F., De Meulenaer B., Van Peteghem C.: Influence of oil degradation on the amounts of acrylamide generated In a model system and in French fries. *Food Chem.*, 2007, **100**, 1153-1159.
- [11] Napolitano A., Morales F., Sacchi R., Fogliano V.: Relationship between virgin olive oil phenolic compounds and acrylamide formation in fried crisps. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56** (6), 2034-2040.
- [12] Rosen J., Hellenäs K-E.: Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *The Analyst.*, 2002, **121** (7), 880-882.
- [13] Rydberg P., Ericsson S., Tarek E., Karlsson P., Ehrenberg L., Tornqvist M.: Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 7012-7018.
- [14] Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003, **38**, 42-58.
- [15] Tajner-Czopek A., Kita A., Aniołowski k., Lisińska G.: Determination of the acrylamide content in fried potato products. In: Trziszka T., Oziembłowski M. (Eds). *New concepts in food evaluations: nutraceuticals-analyses-consumer*. Wyd. UP we Wrocławiu, Wrocław 2009, pp.281-289.
- [16] Vattem D.A., Shetty K.: Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction. *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2003, **4**, 331-338.
- [17] Zamora R., Hidalgo F.J.: Contribution of lipid oxidation products to acrylamide formation in model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56** (15),6075-6080.
- [18] Zhang Y., Chen J., Zhang X., Wu X., Zhang Y.: Addition of antioxidant of bamboo leaves (AOB) effectively reduces acrylamide formation in potato crisps and French fries. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55** (2), 523-528.

**EFFECT OF ANTIOXIDANTS ADDED TO FRYING OIL ON CONTENT OF ACRYLAMIDE
IN FRIED POTATO PRODUCTS****S u m m a r y**

The object of the research study was to determine the effect of different antioxidants added to a frying oil and the degradation degree of frying medium on the content of acrylamide in fried potato products. The material used in the research study consisted of five frying oils containing a palm oil. As antioxidants, a tert-Butylhydroquinone (TBHQ) and a citric acid were applied in varying proportions. French fries and potato snacks in the form of ready-to-cook, semi-processed products (pellets) were fried in new oils heated to 180°C. The French fries were fried in oils showing varying degradation degrees (after 3, 5, 7 and 10 h). In the fried products made, the content of acrylamide was determined using a chromatography method including MS/MS/HPLC. In the frying oils, the following was determined: content of free fatty acids, anisidine value, and composition of fatty acids.

It was found that the kind of frying oil and the degree of its degradation impacted the content of acrylamide in the fried products. The products fried in palm oils, which were stabilized using one antioxidant or contained no antioxidant added, were characterized by a lower content of acrylamide. French fries fried in degraded frying oils had an increased content of acrylamide.

Key words: acrylamide, French fries, snacks, frying oil, antioxidants ☒