

MAGDALENA WIRKOWSKA, JOANNA BRYŚ, KATARZYNA RATUSZ,
BOLESŁAW KOWALSKI

STABILNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA LIPIDÓW KUKURYDZY

Streszczenie

Jedną z bardzo ważnych funkcjonalnych właściwości produktów tłuszczowych wpływających na ich jakość jest stabilność przeciwutleniająca, czyli odporność na utlenianie. Najbardziej znaną i najczęściej stosowaną metodą badania stabilności tłuszczów jest test Rancimat.

Celem pracy była charakterystyka lipidów wyekstrahowanych z ziaren kukurydzy. Zboże przechowywano przez 4 miesiące i określano zmiany, jakie zachodzą w lipidach wyekstrahowanych z ziaren po każdym miesiącu przechowywania. Zakres pracy obejmował wyekstrahowanie tłuszczu z surowca i określenie jego charakterystyki (oznaczenie liczby kwasowej i liczby nadtlenkowej, składu kwasów tłuszczowych, zawartości frakcji polarnej i niepolarnej, określenie stabilności przeciwutleniającej).

Przechowywanie ziarniaków kukurydzy powodowało niewielki wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych we frakcji lipidowej (o 2,4% po 4 miesiącach). Skład kwasów tłuszczowych po czteromiesięcznym okresie przechowywania nie uległ wyraźnej zmianie. W wyekstrahowanym tłuszczu zaobserwowano 1,5-krotny wzrost liczby nadtlenkowej po 4 miesiącach przechowywania oraz obniżenie stabilności przeciwutleniającej (1,5-krotne).

Słowa kluczowe: kukurydza, lipidy, stabilność przeciwutleniająca, test Rancimat

Wprowadzenie

Kukurydza zwyczajna (*Zea mays L.*) to gatunek rośliny jednorocznej z rodziny wiechlinowatych, należącej do zbóż. Jest to roślina jadalna, pastewna i przemysłowa. Do tych celów wykorzystuje się całe rośliny, całe kolby lub tylko ziarna [2].

Ziarniaki kukurydzy zawierają: białko (9,5%), tłuszcz (4,3%), skrobię (71,7%), błonnik (9,5%) [11]. Zarodek, będący surowcem olejarskim, w stanie suchym zawiera od 50,7 do 54,0% tłuszczu. W odmianach o dużej zawartości lipidów ich ilość w całym ziarnie dochodzi do 12,0% [8].

Olej z zarodków kukurydzianych jest uważany za jeden z najwartościowszych pod względem zawartości substancji biologicznie czynnych, charakteryzuje się przy

tym wysoką stabilnością, lekko pomarańczową barwą i łagodnym smakiem [3]. Lipidy kukurydzy zawierają kwasy tłuszczowe o korzystnym składzie chemicznym pod względem żywieniowym. Występujące w ziarnie kukurydzy tłuszcze zbudowane są w większości z nienasyconych kwasów tłuszczowych, takich jak linolowy, linolenowy i oleinowy, stanowiących 85% ogólnej ilości kwasów tłuszczowych. Z kwasów nasyconych występują: palmitynowy (14%) i stearynowy (1%) [9, 18].

Jedną z bardzo ważnych funkcjonalnych właściwości produktów wpływających na ich jakość jest stabilność przeciwutleniająca [12, 20]. Stabilność przeciwutleniająca zależy od składu i struktury kwasów tłuszczowych oraz od struktury cząsteczek triacylogliceroli, a także od jakości i ilości substancji towarzyszących triacyloglicerolom [12].

Duże znaczenie ma jakość i ilość frakcji nietriacyloglicerolowej. Obecne w tej frakcji tokoferole i karoteny wykazują działanie przeciwutleniające, natomiast wolne kwasy tłuszczowe i niepełne acyloglicerole mogą obniżać stabilność przeciwutleniającą produktu [7]. Odporność tłuszczów na utlenianie określa się na podstawie testów, zwanych testami stabilności. Testy mogą być przeprowadzone metodami statycznymi lub dynamicznymi. Metody statyczne polegają na określeniu jakości sensorycznej oraz oznaczeniu wskaźników chemicznych, opisujących stopień utlenienia w momencie badania. Metody dynamiczne polegają na skróceniu okresu indukcyjnego. Stopień utlenienia tłuszczu w tych metodach określa się na podstawie wyników przyspieszonego testu na utlenianie. Najbardziej znaną i najczęściej stosowaną metodą badania stabilności tłuszczów jest test Rancimat, który również zastosowano w niniejszej pracy [5, 19].

Celem pracy była charakterystyka lipidów wyekstrahowanych z ziaren kukurydzy.

Materiał i metody badań

Do badań użyto kukurydzy odmiany *Zea mays indurata* pochodzącej z Centrum Nasiennictwa w Warszawie. Odmiana ta charakteryzuje się dużymi, zaokrąglonymi, szerokimi i gładkimi ziarniakami [2]. Wilgotność ziarna nie przekraczała 15%. Bezpośrednim przedmiotem badań był tłuszcz wyekstrahowany ze świeżych ziaren kukurydzy oraz z ziaren przechowywanych przez 1, 2, 3 i 4 miesiące w temp. 10°C.

W tłuszczu wyekstrahowanym heksanem na zimno oznaczano: liczbę kwasową metodą miareczkową [16], liczbę nadtlenkową metodą miareczkową [17], 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) [15] oraz stabilność przeciwutleniającą metodą Rancimat (temp. pomiaru 100°C, przepływ powietrza 10 dm³/h) [14]. Liczbę nadtlenkową oznaczano bezpośrednio przed wykonaniem testu Rancimat. Każde

oznaczenie wykonano w dwóch równoległych powtórzeniach. W wyizolowanym tłuszczu określano również skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej [13] stosując aparat firmy Shimadzu GC 17A, wyposażony w kolumnę kapilarną wypełnioną fazą stacjonarną BPX 70 o dł. 30m, Ø wewnętrznej 0,22 mm i grubości filmu 0,25 µm, jako gaz nośny stosowano azot. Warunki rozdziału estrów metylowych kwasów tłuszczowych: temp. początkowa 60°C przez 1 min; przyrost temp. od 60 do 170°C w tempie 10°C/min.; przyrost temp. od 170 do 230°C w tempie 3°C/min.; temp. końcowa 230°C przez 15 min.; temp. injektora 225°C, temp. detektora 250°C, całkowity czas analizy 47 min. Na podstawie oznaczeń liczby kwasowej, zawartości frakcji polarnej i składu kwasów tłuszczowych obliczano zawartość wolnych kwasów tłuszczowych.

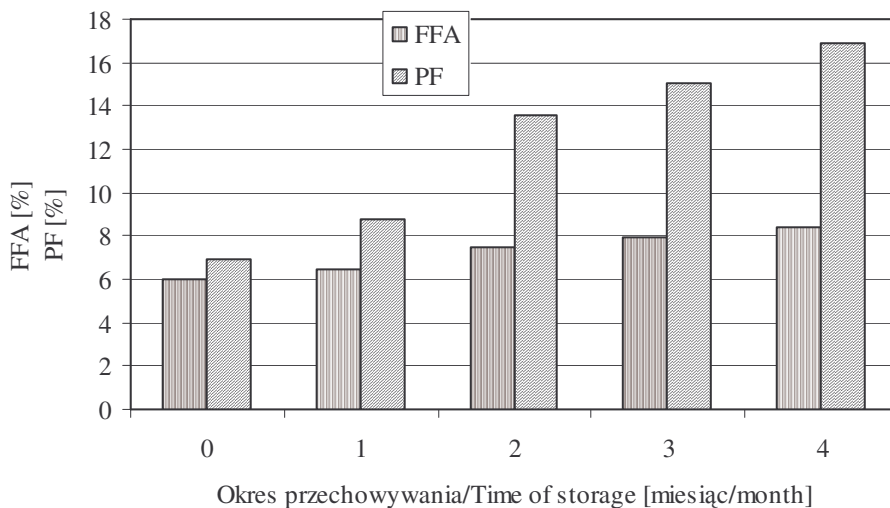
Wyniki i dyskusja

Tłuszcze naturalne są wieloskładnikową mieszaniną różnych lipidów, w której triacyloglicerole są podstawowym, lecz nie jedynym składnikiem. Poza triacyloglicerolami w tłuszczach występują również diacyloglicerole oraz monoacyloglicerole. Pozostałe lipidy, znajdujące się obok acylogliceroli, nazywane są substancjami towarzyszącymi. Ich zawartość jest zmienna i zależy m. in. od surowca tłuszczowego, sposobu wydobycia tłuszczu oraz stopnia jego rafinacji. Zawartość ta na ogół nie przekracza 1–2% [1]. Ziarna kukurydzy poddano jednokrotnej ekstrakcji. Zawartość tłuszczu w kukurydzy wynosiła około 4,7%. W wyekstrahowanym tłuszczu badano zawartość substancji towarzyszących: wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej (mono- i diacylogliceroli oraz wolnych kwasów tłuszczowych). Bezwzględna różnica pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń wolnych kwasów tłuszczowych nie przekraczała 3% średniej arytmetycznej tych wyników, co jest zgodne z Polską Normą [16]. W przypadku oznaczeń zawartości związków polarnych bezwzględne różnice pomiędzy wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie były większe niż 1%.

W trakcie przechowywania ziaren kukurydzy zaobserwowano wzrost zawartości frakcji niepełnych acylogliceroli i wolnych kwasów tłuszczowych (rys. 1). Największy wzrost, odpowiednio o około 10 i 2,5% tych frakcji, zaobserwowano w tłuszczu wyizolowanym z ziaren kukurydzy po czwartym miesiącu przechowywania.

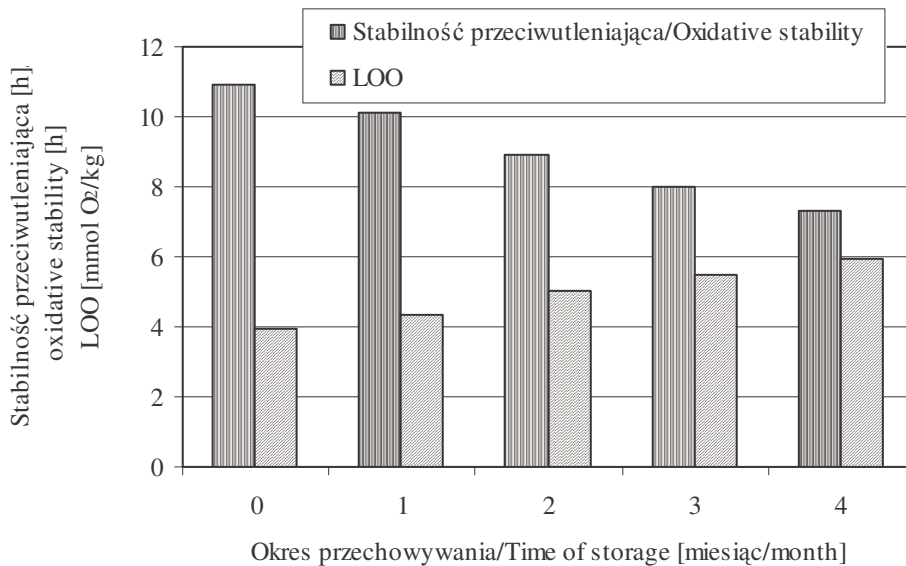
Tłuszcze należą do produktów nietrwałych i łatwo psujących się. Pod wpływem tlenu, powietrza, światła i temperatury oraz enzymów znajdujących się w tkankach roślinnych i zwierzęcych lub enzymów wytwarzanych przez drobnoustroje ulegają różnym przemianom. W procesach psucia się tłuszczów istotne znaczenie ma również woda. Działa ona bezpośrednio, biorąc udział w różnych reakcjach, oraz pośrednio umożliwiając działanie drobnoustrojów i enzymów [21]. Wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych może być spowodowany częściową hydrolizą wiązań estrowych w cząsteczkach triacylogliceroli lipidów kukurydzy. Zwiększona zawartość frakcji

nietriacyloglicerolowej może obniżać odporność tłuszczu na utlenianie, a także jest przyczyną strat substancji tłuszczowej [6].



Rys. 1. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) i frakcji polarnej (PF) w lipidach z ziaren kukurydzy w czasie przechowywania.

Fig. 1. The content of free fatty acids (FFA) and polar fraction in lipids from corn grains during storage.



Rys. 2. Stabilność przeciwutleniająca i liczba nadtlenkowa (LOO) w lipidach z ziaren kukurydzy w czasie przechowywania.

Fig. 2. Oxidative stability and peroxide value in lipids from corn grains during storage.

Na skutek przechowywania ziaren kukurydzy stabilność przeciwutleniająca tłuszczu malała, natomiast liczba nadtlenkowa tego tłuszczu rosła (rys. 2). Znajduje to potwierdzenie w badaniach Naz i wsp. (wzrost liczby nadtlenkowej o 2 jednostki po 30

dniowym okresie przechowywania) [9, 10]. Stabilność przeciwutleniająca zależy między innymi od składu kwasów tłuszczowych. Im bardziej nienasycony jest kwas tłuszczowy, tym łatwiej ulega on utlenianiu [6]. Kwas linolowy utlenia się 10-40-krotnie szybciej niż oleinowy, natomiast linolenowy 2- 4-krotnie szybciej niż linolowy [1].

W badanych tłuszczach oznaczano skład kwasów tłuszczowych (tab. 1). W tłuszczu kukurydzianym kwasem występującym w przeważającej ilości był kwas linolowy (53,56%). Obok kwasu linolowego w znacznej ilości występował także kwas oleinowy (30,10%). Czteromiesięczne przechowywanie ziaren kukurydzy nie spowodowało znacznych zmian składu kwasów tłuszczowych. Zaobserwowano jedynie niewielkie zmniejszenie zawartości kwasów nienasyconych. Zmiany oksydacyjne zachodzące w nienasyconych kwasach tłuszczowych prowadzą do powstawania lotnych, głównie niskocząsteczkowych związków karbonylowych. Związki te przyczyniają się do powstawania niepożądanego zapachu, także w produktach zawierających małe ilości tłuszczu [4].

Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych w lipidach z ziaren kukurydzy, oznaczany w czasie przechowywania.

Fatty acid compositions in lipids from corn grains determined during storage.

Kwas tłuszczowy Fatty acid	Okres przechowywania [miesiąc] / Time of storage [month]				
	Próbka kontrolna Control sample	1	2	3	4
14:0	0,06	0,05	0,03	0,03	0,02
16:0	12,03	13,44	14,59	14,97	14,87
16:1	0,14	0,10	0,09	0,10	0,09
17:0	0,04	0,07	0,06	0,07	0,08
18:0	2,38	2,31	2,30	2,54	2,21
18:1 cis	30,10	29,27	28,93	28,32	28,89
18:2	53,56	53,12	52,40	52,38	52,30
γ -linolenowy	0,93	0,92	0,88	0,91	0,87
20:1 cis	0,41	0,41	0,41	0,39	0,39
18:3	0,24	0,18	0,18	0,17	0,17
22:1	0,11	0,13	0,13	0,12	0,11
20:4	0,11	0,11	0,12	0,11	0,13

Wnioski

1. Przechowywanie ziarniaków kukurydzy powoduje niewielki wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i frakcji polarnej w wyekstrahowanym tłuszczu.
2. W czasie przechowywania ziaren kukurydzy stabilność przeciwutleniająca tłuszczu wyekstrahowanego z tych ziaren maleje, natomiast liczba nadtlenkowa wzrasta.
3. Skład kwasów tłuszczowych po czteromiesięcznym okresie przechowywania nie uległ znaczącej zmianie. Zaobserwowano jedynie niewielkie zmniejszenie zawartości kwasów nienasyconych.

Literatura

- [1] Drozdowski B.: Lipidy. W: Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności. WNT. Warszawa 1994, s. 167 – 188; 206–229.
- [2] Gąsiorowski H.: Kukurydza. Wiadomości ogólne. Część 1. Przegl. Zboż. Młyn., 2005, **10**, 31–33.
- [3] Jurga R.: Możliwości wykorzystania produktów przemiału kukurydzy. Przegl. Zboż. Młyn., 2003, **10**, 2–5.
- [4] Klensporf D., Jeleń H.: Analysis of volatile aldehydes in oat flakes by SPME – GC/MS. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2005, **4** (14/55), 389–395.
- [5] Kowalski B., Ratusz K., Kowalska D., Bekas W.: Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat methods. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2004, **106**, 165–169.
- [6] Ledóchowska E., Datta I.: Wpływ frakcji nietriacyloglicerolowej na stabilność oksydacyjną tłuszczu przeestryfikowanego chemicznie i enzymatycznie. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1999, **18** (1), 15–24.
- [7] Małecka M.: Składniki frakcji nietriacyloglicerolowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. Tłuszcze Jadalne, 1995, **30** (3), 123–130.
- [8] Michalski T.: Konsumpcyjne i przemysłowe zastosowanie kukurydzy. Przegl. Zboż. Młyn., 2003, **10**, 5–7.
- [9] 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.
- [10] Naz S., Siddiqi R., Sheikh H., Sayeed S.A.: Deterioration of olive, corn and soybean oil due to air, light, heat and deep – frying. Food Res. Inter., 2005, **38**, 127–134.
- [11] Niewiadomski H.: Surowce tłuszczowe. WNT. Warszawa 2004, s. 178 – 180.
- [12] Płatek T.: Metoda określania stabilności oksydacyjnej olejów i tłuszczów w aparacie Rancimat. Tłuszcze Jadalne, 1995, **30** (1), 25–34.
- [13] PN-EN ISO 5508: 1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [14] PN-ISO 6886: 1997. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie stabilności oksydacyjnej (test przyspieszonego utleniania).
- [15] PN-EN ISO 8420: 1999. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości związków polarnych.
- [16] PN-ISO 660:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [17] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [18] 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.

- [19] Szukalska E., Drozdowski B.: Metoda manostatyczna badania stabilności oksydatywnej tłuszczów. *Przem. Spoż.*, 1993, **4**, 108–110.
- [20] Wirkowska M., Bryś J., Kowalski B.: Stabilność przeciwutleniająca przeestryfikowanych miesznin tłuszczu mlekowego z olejem rzepakowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2 (43) Supl.**, 265–274.
- [21] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J. *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1991, s. 103–115.

OXIDATIVE STABILITY OF THE LIPIDS FROM THE CORN GRAINS

S u m m a r y

Oxidative stability (resistance on oxidation) is very important functional specificity of fatty product. The most popular and most applied method to research of oxidative stability is Rancimat test.

The aim of this study was to examine the lipids in corn grains. Grains have been stored for 4 months. Changes which appear in the lipids from this grain after every month of storage have been monitored. The study included the separation of the fat from the grains and the characterization of separated fat (acid and peroxide values, fatty acids content, polar and nonpolar fraction contents, oxidative stability).

The storage of the corn grains caused a slight increase in the free fatty acids content in lipid fraction (about 2,4% after 4 months). The composition of the fatty acids after the four month of storage has not changed in any serious way. In extracted lipids a 1.5 times increase in peroxide value has been observed after 4 months of storage as well as a decrease in the oxidative stability (1.5 times).

Key words: corn, lipids, oxidative stability, Rancimat test ☒