

*Małgorzata Stec, Ewa Kurzeja, Arkadiusz Czerwiec,  
Agnieszka Jasek, Maria Wardas*

## PEROKSYDACJA LIPIDÓW W OLEJU SOJOWYM I KUKURYDZIANYM, PODDANYCH OBRÓBCE TERMICZNEJ I PO SMAŻENIU W NICH BIAŁKA

Katedra i Zakład Żywności i Żywienia Wydziału Farmaceutycznego  
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej  
Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach  
Kierownik: prof. dr hab. *M. Wardas*

*Przeprowadzono badania wpływu czasu ogrzewania oleju sojowego i kukurydzianego oraz smażenia w nich białka jaja kurzego na proces peroksydacji lipidów. Ocenę zachodzących zmian dokonano po oznaczeniu zmian: właściwości organoleptycznych, liczby kwasowej (LK), liczby nadtlenkowej (LN), stężenia dialdehydu malonowego (MDA).*

Hasła kluczowe: olej sojowy, olej kukurydziany, peroksydacja lipidów, białko jaja kurzego.

Key words: soybean oil, corn oil, lipid peroxidation, egg white.

Oleje jadalne, do których należy między innymi olej sojowy, są często wykorzystywane do pieczenia i smażenia produktów żywnościowych. Olej kukurydziany jest w sprzedaży w Polsce stosunkowo niedawno i nie ma zaleceń, czy powinien być stosowany tylko na zimno, czy może być również wykorzystywany do termicznej obróbki żywności. Wartość żywieniowa olejów zależy między innymi od zawartości w nich jednonienasyconych i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (1–6). Nienasycone kwasy tłuszczowe są bardzo podatne na procesy utleniania. Procesy hydrolizy tłuszczów i peroksydacji lipidów nasilają się między innymi pod wpływem światła i w podwyższonej temperaturze (7–10). Produktami pośrednimi utleniania lipidów są nadtlenki i produkty rozszczepienia łańcucha kwasów tłuszczowych (między innymi alkany, alkeny, alkanale, alkadienale, alkatrienale), a produktami końcowymi są aldehydy i związki karbonylowe. Z cyklicznych nadtlenków, tworzących się w wyniku peroksydacji kwasów tłuszczowych z dwoma, trzema i większą liczbą wiązań podwójnych, powstaje dialdehyd malonowy (MDA) (11).

Celem pracy była ocena peroksydacji lipidów w oleju sojowym i w oleju kukurydzianym, spowodowana ogrzewaniem olejów przez określony czas, a także ocena wpływu smażenia białka jaja kurzego we wcześniej ogrzewanych olejach. Powyższy cel zrealizowano przez oznaczanie zmian: właściwości organoleptycznych, liczby kwasowej (LK), liczby nadtlenkowej (LN), stężenia dialdehydu malonowego (MDA).

## MATERIAŁ I METODY

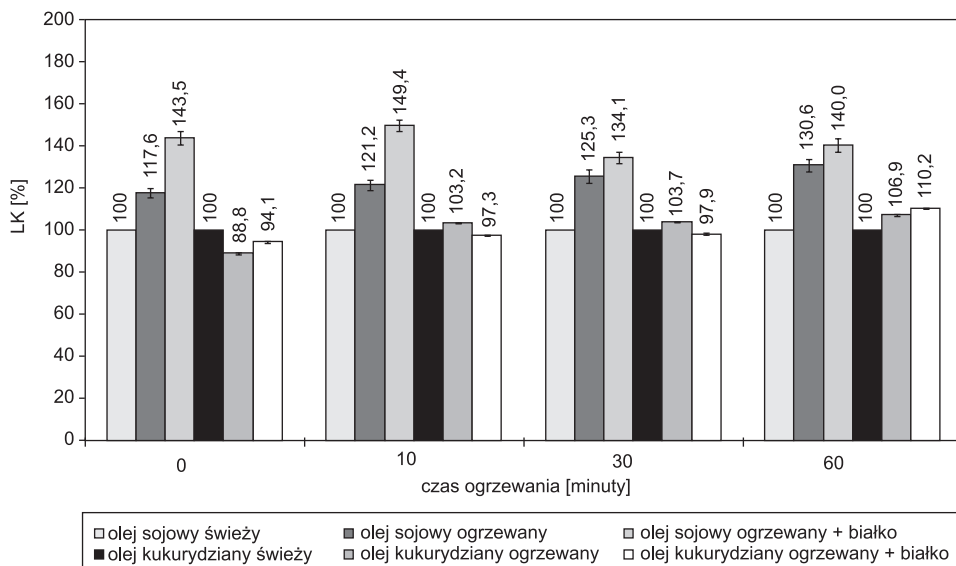
Materiałem w przeprowadzonych badaniach były dostępne w handlu: rafinowany olej sojowy „Bartek” (producent – Zakłady Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie S.A.), olej z ziaren kukurydzy „Olio di semi di Mais” (producent – Salvadori, Włochy, importer North Coast – PL) oraz świeże białko jaja kurzego. Termin ważności olejów po ich zakupieniu i po pierwszym otwarciu butelek był dłuższy niż 12 miesięcy. Do badań odważono po  $50 \pm 0,1$  g oleju i  $5 \pm 0,1$  g białka. Oznaczenia wykonano w próbach olejów: nie ogrzanych, ogrzanych do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , ogrzewanych w temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  przez 10, 30 i 60 min., a także w olejach ogrzewanych i po usmażeniu w nich białka jaja kurzego. Właściwości organoleptyczne (konsystencja, klarowność, zapach, smak) oznaczono zgodnie z opisem zawartym w Farmakopei Polskiej V (12). Liczbę kwasową (LK) oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-EN ISO 660:2005 (13). Oznaczanie liczby nadtlencowej (LN) wykonano zgodnie z Polską Normą PN-ISO 3960:1996 (14). Oznaczanie stężenia dialdehydu malonowego (MDA) wykonano w oparciu o metodę opisaną przez *H. Esterbauer, R.J. Schaur i H. Zollner* (15). Z uzyskanych oznaczeń obliczono wartości średnie z odchyleniem standardowym ( $\pm\text{SD}$ ). W procentowych porównaniach wartości obliczono błąd pomiaru ( $\pm\text{SE}$ ). Ponadto dane liczbowe poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica wersja 5. Istotność różnic między średnimi wyznaczono testem analizy wariancji jednoczynnikowej ANOVA, przyjmując poziom istotności 0,05.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Świeży olej sojowy „Bartek” miał oleistą konsystencję, był klarowny o żółtej barwie, neutralnym smaku i zapachu; po ogrzaniu praktycznie nie zmienił się. Badany olej kukurydziany po otwarciu puszkę również miał oleistą konsystencję, był klarowny o żółtym zabarwieniu, neutralnym smaku i zapachu, lecz po ogrzaniu do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  zmieniło się jego zabarwienie na ciemniejsze (ciemno żółte). Pozostałe właściwości organoleptyczne nie zmieniły się. Natomiast we wszystkich próbkach olejów zmienił się zapach po usmażeniu w nich białka jaja kurzego na charakterystyczny po obróbce termicznej białka w oleju. Powyższe właściwości organoleptyczne wskazują, że zakupione oleje były świeże i nie zaszły w nich żadne niepożądane zmiany.

Oznaczona liczba kwasowa oleju sojowego po otwarciu butelki wynosiła  $0,170 \pm 0,0035$  mg KOH/g oleju. W czasie jego ogrzewania do temperatury  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  liczba kwasowa zwiększyła się do  $0,200 \pm 0,0029$  mg KOH/g oleju. Wydłużenie czasu ogrzewania oleju sojowego do 60 min. w temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  spowodowało dalszy wzrost liczby kwasowej do  $0,206 \pm 0,0035$  – po 10 min.,  $0,213 \pm 0,0055$  – po 30 min. oraz do  $0,222 \pm 0,0029$  mg KOH/g oleju – po 60 min. Usmażenie białka w ogrzewanym oleju sojowym w zróżnicowanym stopniu nasiliło hydrolytyczny rozpad glicerydów, czego dowodem było zwiększenie liczby kwasowej oleju nawet do wartości  $0,254 \pm 0,0035$  mg KOH/g oleju, czyli o prawie 50% względem oleju świeżego. Pozostałe zmiany procentowe liczby kwasowej w oleju sojowym

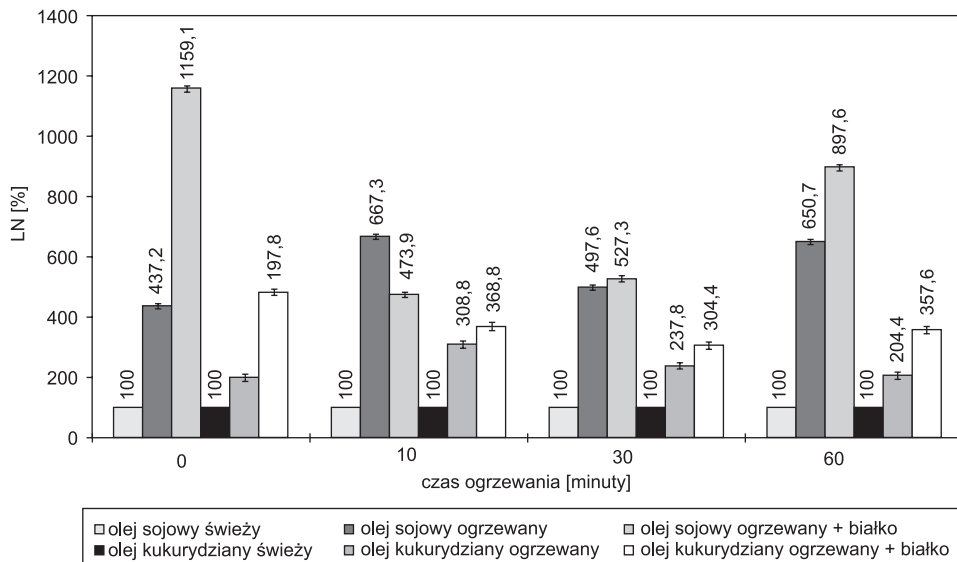
poddanym obróbce termicznej oraz po usmażeniu w nim białka przedstawiono na ryc. 1. Inaczej kształtowały się zmiany liczby kwasowej w ogrzewanym oleju kukurydzianym, bowiem samo ogrzanie tego oleju do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  spowodowało zmniejszenie się liczby kwasowej z  $0,187 \pm 0,0035$  mg KOH/g oleju (po otwarciu puszkii) do wartości  $0,166 \pm 0,0029$  mg KOH/g oleju. Wydłużanie czasu ogrzewania oleju kukurydzianego nie nasilało zbytnio hydrolizy glicerydów, na co wskazuje niewielki wzrost liczby kwasowej do wartości  $0,200 \pm 0,0035$  mg KOH/g oleju po 60 min. ogrzewania. Smażenie białka w oleju kukurydzianym powodowało również nieznaczne zmiany w jego hydrolizie (ryc. 1).



Ryc. 1. Procentowe zmiany liczby kwasowej (LK), oznaczonej w oleju sojowym i kukurydzianym, ogrzanych do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , ogrzewanym w takiej temperaturze 10, 30 i 60 min. oraz po usmażeniu w nich białka w odniesieniu do LK oznaczonych w olejach świeżych, które przyjęto jako 100%.

Fig. 1. Percentage changes in acid value (AcV) determined in soybean and corn oils, heated to  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , heated at the same temperature for 10, 30, 60 minutes, respectively, as well as after egg white was fried in them, compared to acid value (AcV) of fresh oils, assumed as 100% in the study.

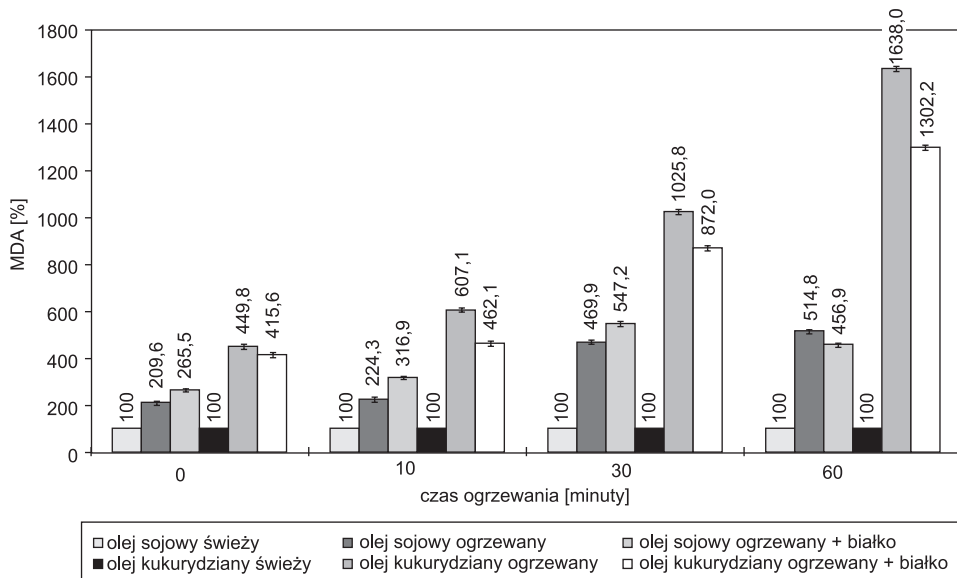
Zwiększenie liczby nadtlenkowej oleju sojowego z wartości  $0,333 \pm 0,0033$  mili-równoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju (po otwarciu butelki) do wartości  $1,456 \pm 0,0196$  mili-równoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju po jego ogrzaniu do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  wskazuje na zachodzące procesy utleniania kwasów tłuszczowych. Ogrzanie oleju sojowego spowodowało także zwiększenie stężenia dialdehydu malonowego do  $3,169 \pm 0,1276$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju, podczas gdy przed ogrzewaniem wynosiło ono  $1,512 \pm 0,200$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju. Usmażenie białka w ogrzonym oleju sojowym doprowadziło do dalszego znacznego zwiększenia liczby nadtlenkowej (oznaczona wartość to  $3,860 \pm 0,0243$  mili-równoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju) i w mniejszym stopniu stężenia dialdehydu malonowego (do wartości  $4,015 \pm 0,2472$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju). Ogrzanie oleju kukurydzianego do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$  doprowadziło również do zwiększenia jego liczby nadtlenko-



Ryc. 2. Procentowe zmiany liczby nadtlenkowej (LN), oznaczonej w oleju sojowym i kukurydzianym, ogrzanych do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , ogrzanych w takiej temperaturze 10, 30 i 60 min. oraz po usmażeniu w nich białka w odniesieniu do LN oznaczonych w olejach świeżych, które przyjęto jako 100%.

Fig. 2. Percentage changes in peroxide value (P) determined in soyabean and corn oils, heated to  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , heated at the same temperature for 10, 30, 60 minutes, respectively, as well as after egg white was fried in them, compared to peroxide value (P) of fresh oils, assumed as 100% in the study.

wej, lecz w mniejszym stopniu (z  $0,500 \pm 0,0330$  milirównoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju – po otwarciu puszkii z olejem, do wartości  $0,989 \pm 0,0190$  milirównoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju). Usmażenie białka w ogrzonym oleju kukurydzianym spowodowało ponad 2-krotny wzrost jego liczby nadtlenkowej, czyli do wartości  $2,411 \pm 0,0190$  milirównoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju. Zarówno ogrzanie oleju kukurydzianego do temp.  $178^\circ\text{C}$ , jak i usmażenie w nim białka doprowadziło do ponad 4-krotnego zwiększenia w nim stężenia dialdehydu malonowego. Oznaczone wartości liczby nadtlenkowej w olejach (sojowym i kukurydzianym) ogrzanych 10, 30 i 60 min. oraz po usmażeniu w nich białka były zróżnicowane, lecz zawsze większe (2-krotnie do 9-krotnie) niż w olejach po otwarciu opakowań (ryc. 2). Zróżnicowane wartości liczby nadtlenkowej po takiej „obróbce” wynosiły od  $1,022 \pm 0,0190$  milirównoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju (olej kukurydziany po 60 min. ogrzewania) do  $2,989 \pm 0,0066$  milirównoważnika  $\text{O}_2/\text{kg}$  oleju (olej sojowy po 60 min. ogrzewania i po upieczeniu w nim białka). Stężenie dialdehydu malonowego, zarówno w oleju sojowym, jak i w kukurydzianym, ogrzanych przez 10, 30 i 60 min. oraz po usmażeniu w nich białka było od 2-krotnie do ponad 16-krotnie większe niż w olejach po otwarciu opakowania. W ogrzowanym przez 10, 30 i 60 min. oleju sojowym stężenie MDA wynosiło odpowiednio:  $3,391 \pm 0,1660$ ;  $7,106 \pm 0,1045$  i  $9,555 \pm 0,2841$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju, a po usmażeniu w nim białka odpowiednio:  $4,791 \pm 0,4483$ ;  $8,274 \pm 0,7408$  i  $7,361 \pm 0,4382$   $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju. Natomiast w ogrzowanym przez 10, 30 i 60 minut oleju kukurydzianym stężenie MDA wynosiło odpowiednio:  $3,861 \pm 0,1628$ ;



Ryc. 3. Procentowe zmiany stężenia dialdehydu malonowego (MDA), oznaczone w oleju sojowym i kukurydzianym, ogrzanych do temp.  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , ogrzewanych w takiej temperaturze 10, 30 i 60 min. oraz po usmażeniu w nich białka w odniesieniu do stężeń MDA oznaczonego w olejach świeżych, które przyjęto jako 100%.

Fig. 3. Percentage changes in malondialdehyde concentration (MDA) determined in soybean and corn oils, heated to  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , heated at the same temperature for 10, 30, 60 minutes, respectively, as well as after egg white was fried in them, compared to malondialdehyde concentration (MDA) of fresh oils, assumed as 100% in the study.

$6,524 \pm 0,0916$  i  $10,418 \pm 0,6361 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju, a po usmażeniu w nim białka stężenie to wynosiło odpowiednio:  $3,170 \pm 0,0681$ ;  $5,982 \pm 0,6675$  i  $8,933 \pm 0,5067 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  oleju. Wydłużanie czasu ogrzewania oleju kukurydzianego prowadziło do szybkiego zwiększania stężenia MDA (ryc. 3). Usmażenie białka w ogrzewanym oleju kukurydzianym zmniejszało w nim stężenie MDA (ryc. 3), lecz stężenie dialdehydu malonowego było wówczas nadal kilka lub kilkanaście razy większe niż w oleju po otworzeniu puszki. Oznaczony różnicowany, znaczny wzrost liczby nadtlenkowej (ryc. 2) oraz stężenia dialdehydu malonowego (ryc. 3) w obu rodzajach olejów, zarówno po ich ogrzewaniu, jak i po smażeniu białka jednoznacznie wskazuje na zachodzące procesy peroksydacji lipidów (ryc. 1, 2, 3).

## WNIOSKI

1. Ogrzanie i wydłużanie czasu ogrzewania oleju sojowego nasilało hydrolytyczny rozpad części glicerydów, a smażenie w oleju białka jaja kurzego znacznie nasilało hydroлизę, czego dowodem było zwiększenie wartości liczby kwasowej oleju.

2. Obróbka termiczna, zarówno oleju sojowego, jak i oleju kukurydzianego oraz smażenie białka jaja kurzego w tych olejach w różnym stopniu nasilało procesy

utleniania lipidów, czego dowodem były znacznie zwiększone wartości liczby nadtlenkowej oraz zwiększone stężenia dialdehydu malonowego.

3. Pomimo stwierdzenia zwiększonego stężenia dialdehydu malonowego w olejach poddanych obróbce, nie można ocenić ich przydatności do spożycia z powodu braku norm dla stężenia dialdehydu malonowego w olejach jadalnych.

4. Oznaczone wartości liczby kwasowej i liczby nadtlenkowej, wskazujące na jakość badanych olejów, wykazywały wartości mniejsze od dopuszczalnych wartości maksymalnych dla produktów świeżych.

M. Stec, E. Kurzeja, A. Czerwiec, A. Jasek, M. Wardas

#### THE INFLUENCE OF HEATING AND FRYING EGG WHITE ON LIPID PEROXIDATION IN SOYBEAN AND CORN OILS

##### Summary

Both soybean and corn oils are cooking oils used for food processing or added to dishes. Mono- and polyunsaturated fatty acids, which are present in oils, induce their oxidation, which results in reducing their nutritional value. Besides, oxidation products generated during oil processing may be toxic for humans. Lipid oxidation increases, among other things, due to external factors such as light, air and elevated temperature, e.g. during cooking. The aim of our study was to evaluate lipid peroxidation in soybean and corn oils, resulting from heating the oils for a specified period of time, as well as to estimate the influence of frying poultry egg white on the heated oils. The aim was achieved by determining in the studied oils the changes in organoleptic characteristics, acid value (AcV), peroxide value (P), malondialdehyde concentration (MDA) after heating them to  $178 \pm 2^\circ\text{C}$ , heating them at such temperature for 10, 30 and 60 minutes, respectively, as well as determining the changes in the same parameters in the heated oils and after poultry egg whites were fried in them. In the heated oils, organoleptic alternations were almost not observed, whereas after poultry egg white was fried in them, only the oil smell changed. Acid value increased in most samples, whereas peroxide value and malondialdehyde concentration increased in all samples when the oils were heated and after egg white was fried in them. The determined acid and peroxide values, indicating the quality of the studied oils, were lower than the maximum acceptable value for fresh food. However, despite observing increased concentration of malondialdehyde in the processed oils, we are not able to evaluate their usability because no standards on malondialdehyde concentration in cooking oils are available.

##### PIŚMIENNICTWO

1. Scaccini C., Nardini M., D'Aquino M., Gentili V., Di Felice M., Tomassi G.: Effect of dietary oils on lipid peroxidation and on antioxidant parameters of rat plasma and lipoprotein fractions. *J. Lipid. Res.*, 1992; 33(5): 627-633. – 2. Naziroglu M., Brandsch C.: Dietary hydrogenated soybean oil affects lipid and vitamin E metabolism in rats. *J. Nutr. Sci. Vitaminol (Tokyo)*, 2006; 52(2): 83-88. – 3. Ziemiański Ś.: Tłuszcze w żywieniu człowieka. *Żyw. Człow. Metab.*, 1997; 24(2): 35-48. – 4. Lu Y.F., Lu S.: Influence of dietary fat saturation on lipid peroxidation of serum and low density lipoprotein in rats. *Nutr. Res.* 2002; 22: 449-472. – 5. Drzewicka M., Biernat J., Grajeta H.: Wpływ rodzaju tłuszczu w diecie na skład kwasów tłuszczowych w fosfatydylocholinie lipidów osocza i wybranych narządów szczerów doświadczalnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2006; 39: 77-84. – 6. Huang C.J., Fwu M.L.: Protein insufficiency aggravates the enhanced lipid peroxidation and reduced activities of antioxidative enzymes in rats fed diets high in polyunsaturated fat. *J. Nutr.*, 1992; 122(5): 1182-1189. – 7. Konopka I., Tańska M., Rotkiewicz D., Zachodna M.: Porównanie szybkości utleniania wybranych olejów roślinnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, (supl.), 2003: 343-352. – 8. Szukalska E., Tynek M., Dębecka J., Papiernik L.: Badanie przemian oksydacyjnych tłuszczu zachodzących w układzie tłuszcz-kapusta podczas obróbki termicznej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, (supl.), 2005: 461-466. – 9. Tynek M., Hazuka Z.: Wpływ rodzaju oliwkowego

na jego przemiany termooksydacyjne w procesie głębokiego smażenia. Porównanie z olejem rzepakowym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, (supl.), 2006: 493-497. – 10. *Regulska-Ilow B., Ilow R., Szymczak J.*: Ocena procesów utleniania i hydrolizy olejów roślinnych podczas konwencjonalnego i mikrofalowego smażenia frytek ziemniaczanych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1997; 30: 137-141.

11. *Tokarz A.*: Aldehydy jako produkty procesu utleniania tłuszczowców. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1990; 23(3-4): 127-132. – 12. *Farmakopea Polska Wydanie V: 1990: 22-25.* – 13. *Polska Norma PN-EN ISO 660: 2005.* – 14. *Polska Norma PN-ISO 3960:1996.* – 15. *Esterbauer H., Schaur R.J., Zollner H.*: Chemistry and biology of 4-hydroxynonenal, malondialdehyde and related aldehydes. *Free Radic. Biol. Med.*, 1991; 11: 81-128.

Adres: 41-200 Sosnowiec, ul. Jedności 8.