

URSZULA SAMOTYJA, MARIA MAŁECKA, ANNA CHMIELNIK

OCENA ZMIAN OKSYDACYJNYCH W PRAŻYNKACH ZIEMNIACZANYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI HEADSPACE

Streszczenie

Celem pracy było określenie zmian oksydacyjnych zachodzących w przechowywanych prażynkach ziemniaczanych poprzez ocenę powstawania heksanalów z zastosowaniem techniki headspace i porównanie uzyskanych wyników z oznaczonymi wartościami liczby nadtlenkowej. Próbkę prażynki ziemniaczanej, bez dodatków, a także próbki wzbogacone po usmażeniu dodatkiem α -tokoferolu, ekstraktu z rozmarynu i z pestek czarnej porzeczki oraz syntetycznego przeciwutleniacza BHT, przechowywano 2 miesiące w warunkach przyspieszonego starzenia (temp. 40°C), bez dostępu światła. W miarę upływu czasu przechowywania zwiększała się zawartość heksanalów w prażynkach oraz nadtlenków w wyekstrahowanym tłuszczu. Spośród zastosowanych dodatków jedynie α -tokoferol opóźniał zmiany oksydacyjne we frakcji tłuszczowej prażynki, podczas gdy dodatek ekstraktów roślinnych pozostał bez wpływu na stabilność tłuszczu w badanym produkcie. Przebieg utleniania, oceniany poprzez oznaczanie zawartości nadtlenków oraz heksanalów, był zbliżony. Stwierdzono silną dodatnią korelację ($r = 0,99$) między zawartością heksanalów w prażynkach a zawartością nadtlenków w wyekstrahowanym tłuszczu. Heksanal może być wskaźnikiem zmian oksydacyjnych w prażynkach, a jego oznaczenie pozwala uniknąć pracochłonnych i wymagających użycia znacznej ilości rozpuszczalników metod ekstrakcyjnych.

Słowa kluczowe: heksanal, headspace, SHS-GC, utlenianie, prażynki, związki lotne

Wprowadzenie

W ostatnich latach w Polsce nastąpił gwałtowny rozwój rynku produktów przekąskowych, m.in. czipsów i frytek. Roczne spożycie czipsów wykazuje tendencję rosnącą i obecnie wynosi ok. 1 kg/mieszkańca, a frytek – 4 kg/mieszkańca [1]. Zarówno ilość, jak i jakość zawartego w tych produktach tłuszczu może decydować o wpływie ich spożycia na zdrowie konsumenta. W aspekcie wzrastającego spożycia tłuszczów ogółem, zapewnienie i utrzymanie wysokiej jakości tłuszczów żywności oraz jej kontrolowanie nabiera szczególnego znaczenia.

Obok tradycyjnych metod oznaczania produktów oksydacji kwasów tłuszczowych, takich jak np. liczba nadtlenkowa, zawartość dienów sprzężonych, próba z kwasem tiobarbiturowym, stosuje się metody chromatograficzne. Wskaźnikiem zmian oksydacyjnych w lipidach żywności może być bowiem zawartość związków lotnych, a techniki chromatografii gazowej mogą stanowić alternatywę lub uzupełnienie metod analizy sensorycznej, jako czułe i precyzyjne narzędzie wykrywania zmian oksydacyjnych [6]. Stosuje się m.in. oznaczanie zawartości heksanal, charakterystycznego produktu oksydacji kwasu linolowego, który jest wykorzystywany jako marker zmian oksydacyjnych w produktach spożywczych [7, 18]. Istotą analizy headspace jest uzyskanie równowagi między próbką a statyczną przestrzenią gazową nad nią (headspace). Przejście związków lotnych z próbki do przestrzeni nad próbką następuje w komorze urządzenia po uprzednim kondycjonowaniu próbki. Po osiągnięciu stanu równowagi, stężenia składników lotnych w przestrzeni gazowej są proporcjonalne do stężenia analitów w próbce. Następnie faza gazowa jest nastrzykiwana bezpośrednio na kolumnę, gdzie następuje jej rozdział [6].

Celem pracy było określenie zmian oksydacyjnych zachodzących w przechowywanych prażynkach ziemniaczanych poprzez ocenę powstawania heksanal z zastosowaniem techniki headspace i porównanie uzyskanych wyników z oznaczonymi wartościami liczby nadtlenkowej.

Materiał i metody badań

Przedmiotem badań były prażynki ziemniaczane zakupione u producenta oraz przeciwutleniacze: ekstrakt z pestek czarnej porzeczki, otrzymany w warunkach laboratoryjnych [10], handlowy ekstrakt z rozmarynu pochodzący od producenta X, α -tokoferol ($\geq 99\%$, Fluka, Niemcy) oraz syntetyczny przeciwutleniacz butylohydroksytoluen - BHT (Sigma-Aldrich, Niemcy). Składniki prażynek ziemniaczanych: pelety ziemniaczane, olej roślinny. Produkt opakowany był w przezroczystą folię z polipropylenu. Deklarowany minimalny okres trwałości produktu wynosił 2 miesiące.

Prażynki ziemniaczane spryskiwano równymi objętościami etanolowych roztworów przeciwutleniaczy o stężeniach tak dobranych, aby w stosunku do masy tłuszczu α -tokoferol stanowił dodatek 0,02%, ekstrakt z pestek czarnej porzeczki 0,3%, ekstrakt z rozmarynu 0,02%, a BHT 0,003%. Badaniom poddano prażynki wzbogacone dodatkiem przeciwutleniaczy, a także próby bez dodatków (próba kontrolna). Próby przechowywano w słojach, w temp. 40°C, bez dostępu światła.

Ocenę zmian oksydacyjnych przeprowadzono poprzez oznaczanie zawartości heksanal w prażynkach oraz nadtlenków w wyekstrahowanym tłuszczu w dniu założenia doświadczenia, tj. 7 dni po wyprodukowaniu, oraz w 5., 11., 31. i 59. dniu inkubacji prób.

Oznaczanie wilgotności i zawartości tłuszczu w prażynkach ziemniaczanych

Oznaczenie wilgotności przeprowadzono według PN-A-74702 [13], a zawartości tłuszczu zgodnie z PN-A-74780 [14]).

Przygotowanie próbek do oznaczania heksanalu

Sporządzano podstawowy roztwór wzorcowy heksanal (98% GC, Sigma-Aldrich, Niemcy), zawierający ok. 2 mg wzorca w 1 ml oleju rzepakowego (Kujawski, Z.T. Kruszwicka) wolnego od heksanal (GC). Następnie z roztworu podstawowego uzyskiwano kolejne rozcieńczenia heksanal w oleju rzepakowym w zakresie od 0,0008 do 0,04 mg/ml. Tak przygotowane rozcieńczenia wzorca w oleju rzepakowym posłużyły do sporządzenia krzywej wzorcowej: olej bez dodatku wzorca (próbka kontrolna) oraz olej z dodatkiem odpowiednich ilości heksanal dodawano w ilości 0,5 ml do 2 g rozdrobnionych świeżych próbek prażynek, umieszczonych w szklanych ampułkach. Ampułki zamykano septą, a ich zawartość mieszano. Olej rzepakowy stanowił nośnik ułatwiający równomierne rozprowadzenie substancji wzorcowej w próbkach prażynek. Ze względu na znaczący wpływ matrycy na ustalanie się równowagi międzyfazowej, a tym samym na wyniki analizy headspace [5], badane próbki (próbki kontrolne oraz próbki z dodatkiem przeciwutleniaczy) przygotowywano w podobnych matrycach, jak próbki służące do przygotowania krzywej wzorcowej. Dodatek oleju może spowodować zaniżenie wyników analizy headspace [3], dlatego w celu zachowania zbliżonych warunków do rozdrobnionych próbek badanych prażynek również dodawano 0,5 ml oleju, jednak bez dodatku wzorca.

Oznaczanie zawartości heksanal w prażynkach ziemniaczanych

Zawartość heksanal oznaczano metodą chromatografii gazowej, przy wykorzystaniu techniki statycznego headspace'u (ang. static headspace, SHS-GC). Badania przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Varian 3800 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny, automatyczny układ dozowania próbek Tekmar 7000 i oprogramowanie Varian Star. Do rozdziału związków zastosowano kolumnę CP Sil 8CB (30 m x 0,53 mm x 1,5 µm). Zastosowano warunki programowanej temperatury: wzrost od 40°C (utrzymywanych przez 2 min) do 100°C (8°C/min), a następnie do poziomu 200°C (20°C/min), który utrzymywano przez 5,5 min. Temp. detektora wynosiła 220°C. Jako gaz nośny zastosowano hel.

Próbki kondycjonowano w komorze aparatu w temp. 50°C, 20 min bez mieszania, a następnie 10 min przy włączonej opcji mieszania. Warunki analizy headspace: nadciśnienie 35 kPa, czas doładowywania ciśnienia 0,5 min, czas równoważenia ciśnienia 0,1 min, czas napełniania pętli dozującej 1 min, czas równoważenia pętli 0,1 min, czas dozowania 0,5 min, temp. pętli dozującej 110°C, temp. linii transferowej 120°C, natężenie przepływu płuczącego 60 ml/min. Identyfikacji heksanal dokonywano przez porównywanie czasów retencji rozdzielonych związków i substancji wzorcowej.

Oznaczanie zawartości nadtlenków w prażynkach ziemniaczanych

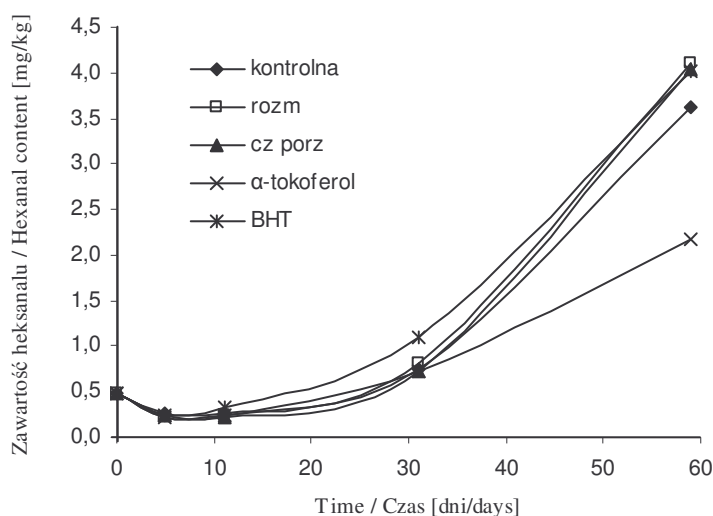
Przed oznaczaniem nadtlenków ekstrahowano tłuszcz z próbki [4]. Zawartość nadtlenków (LOO) w wyekstrahowanym tłuszczu oznaczano według PN-ISO 3960 [15].

Wyniki przedstawione w pracy stanowią średnią arytmetyczną z dwóch powtórzeń, wykonywanych z tej samej próbki i w dwóch powtórzeniach serii.

Wyniki i dyskusja

Wilgotność badanych prażynek wynosiła 4%, a zawartość tłuszczu 33%. Wartości te spełniają wymagania normy PN-A-74780 [14], która dopuszcza wilgotność przekąsek ziemniaczanych nie wyższą niż 5%, a zawartość tłuszczu nie wyższą niż 45%.

Badania wykazały, że w miarę upływu czasu przechowywania w próbkach prażynek zwiększała się zawartość heksanal (rys. 1) oraz nadtlenków (tab. 1). Spośród zastosowanych dodatków, jedynie α -tokoferol opóźnił zmiany oksydacyjne we frakcji tłuszczowej prażynek.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

kontrolna – próbka kontrolna / control sample; rozm – próbka z ekstraktem z rozmarynu 0,02% / plus rosemary extract 0,02%; cz porz – próbka z ekstraktem z pestek czarnej porzeczki 0,3% / plus blackcurrant seeds extract 0,3%; α -tokoferol – próbka z α -tokoferolem 0,02% / plus α -tocopherol 0,02%; BHT – próbka z butylohydroksytoluenem 0,003% / plus butylated hydroxytoluene 0,003%.

Rys. 1. Zawartość heksanal w prażynkach ziemniaczanych przechowywanych w temp. 40°C.

Fig.1. Hexanal content in potato chips stored at 40°C.

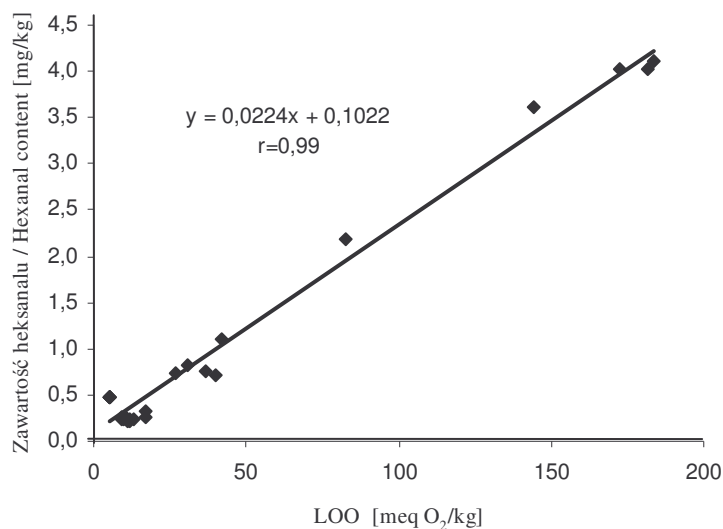
Tabela 1

Liczba nadtlenkowa tłuszczu wyekstrahowanego z prażynek ziemniaczanych przechowywanych w temp. 40°C [meq O₂/kg].

Peroxide value of fat extracted from potato chips stored at 40°C [meq O₂/kg].

Czas [dni] Time [days]	Próbka Sample				
	kontrolna control x ±SD	+ ekstrakt z rozmarynu 0,02% + rosemary extract 0,02% x ±SD	+ ekstrakt z pestek czarnej porzeczki 0,3% + black-currant seeds extract 0,3% x ±SD	+ α-tokoferol 0,02% + α-tocopherol 0,02% x ±SD	+ BHT 0,02% x ±SD
0	5,0± 0,1	5,0± 0,1	5,0± 0,1	5,0± 0,1	5,0± 0,1
5	9,2± 0,4	11,3± 0,2	10,3± 0,3	9,8± 0,3	9,5± 0,2
11	17,0± 0,5	12,1± 0,2	11,8± 0,2	13,3± 0,2	16,8± 0,5
31	36,8± 0,7	31,0± 0,9	40,2± 1,3	26,8± 0,6	42,1± 1,1
59	144,0± 1,1	183,6± 1,5	172,2± 3,7	82,3± 2,0	181,4± 3,5

x – wartość średnia / mean value; SD – odchylenie standardowe / standard deviation



Rys. 2. Funkcja regresji dotycząca zależności między liczbą nadtlenkową (LOO) w wyekstrahowanym tłuszczu a zawartością heksanal w prażynek ziemniaczanych przechowywanych w temp. 40°C.

Fig. 2. Regression function between hydroperoxide value (LOO) in extracted fat and hexanal content in potato chips stored at 40°C.

Początkowa zawartość nadtlenków w badanym produkcie wynosiła 5 meq O₂/kg wyekstrahowanego tłuszczu (tab. 1). Jest to dosyć wysoka wartość, zważywszy na fakt, że badaniom poddano prażynki w ciągu tygodnia od wyprodukowania. Zgodnie z wymaganiami normy PN-A-74780, liczba nadtlenkowa wyekstrahowanego tłuszczu nie powinna przekraczać 3 Lea, co odpowiada 6 meq O₂/kg tłuszczu (PN-ISO 3960 [15]).

Przebieg utleniania, oceniany poprzez oznaczanie zawartości nadtlenków oraz heksanalu, był zbliżony. Stwierdzono silną dodatnią korelację między zawartością nadtlenków w wyekstrahowanym tłuszczu a zawartością heksanalu w prażynkach (rys. 2).

Opóźnianie zmian oksydacyjnych w prażynkach ziemniaczanych jest celowe ze względu na wysoką zawartość tłuszczu. Wójcik-Stopczyńska i Grzeszczuk [19] stwierdzili przekroczenie wymagań normy PN-A-74780 w zakresie liczby kwasowej i nadtlenkowej w tłuszczu pochodzącym z części prób czipsów zakupionych w sieci handlowej w Szczecinie. Rezultaty badań przeprowadzonych przez innych autorów dowodzą, że rodzaj tłuszczu użytego do smażenia znacząco wpływa na jakość produktów przekąskowych [12]. Kita i Lisińska [8] stwierdziły, że czipsy smażone w tłuszczu utwardzonym charakteryzowały się większą stabilnością oksydacyjną, jednakże chłonęły one więcej tłuszczu niż czipsy smażone w oleju płynnym.

Wyniki własnych oznaczeń zawartości produktów utleniania w prażynkach ziemniaczanych wskazują, że spośród zastosowanych dodatków, tylko α -tokoferol wpływał na przedłużenie trwałości produktu w czasie przechowywania. Niską aktywność ekstraktu z rozmarynu i z pestek czarnej porzeczki, będących źródłem związków fenolowych [16] oraz BHT można tłumaczyć tym, że wyjściowa zawartość nadtlenków w tłuszczu prażynek była zbyt wysoka. Wcześniejsze badania [2, 11] wykazały, że w inhibicji wczesnych zmian oksydacyjnych kluczową rolę odgrywają przeciwutleniacze fenolowe, podczas gdy α -tokoferol działa skuteczniej w późniejszej fazie, przy wyższym stopniu nagromadzenia się pierwotnych produktów utleniania. Uzasadnione więc wydaje się być stabilizowanie tłuszczu smaźalniczego jeszcze przed rozpoczęciem smażenia prażynek, co wymagałoby przeprowadzenia kolejnych badań, gdyż drastyczne warunki temperaturowe wpływają na zmianę mechanizmu oksydacji oraz obniżają stabilność przeciwutleniaczy [5, 17]. Wiadomo jednak, że w pewnym stopniu aktywność przeciwutleniająca składników ekstraktów z rozmarynu może być utrzymana w podwyższonych zakresach temperatury, a nawet przenosić się do produktu (efekt „carry through”) [6, 9].

Wnioski

1. Istnieje silna dodatnia korelacja między zawartością nadtlenków w wyekstrahowanym tłuszczu a zawartością heksanalu w prażynkach.
2. Heksanal może być wskaźnikiem zmian oksydacyjnych w prażynkach, a jego oznaczenie pozwala uniknąć pracochłonnych i wymagających użycia znacznej

ilości rozpuszczalników metod ekstrakcyjnych, stosowanych przy oznaczaniu liczby nadtlenkowej.

Pracę zrealizowano w ramach projektu nr PBZ-KBN-020/P06/16.

Literatura

- [1] Anonim: Rynek ziemniaka – stan i perspektywy, Analizy Rynkowe. Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Agencja Rynku Rolnego, Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Listopad 2005.
- [2] Blekas G., Tsimidou M., Boskou D.: Contribution of α -tocopherol to olive oil stability. *Food Chem.*, 1995, **52**, 289-294.
- [3] Chen M., Reineccius G.A.: The influence of fat on the determination of food aroma in model systems during storage. In: *Food flavors: formation, analysis and packaging influences* – ed. E.T. Contis i in. Elsevier, Amsterdam 1998, pp. 573-582.
- [4] Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H.: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues, *J. Biol. Chem.*, 1957, **226**, 497-509.
- [5] Frankel E.N.: In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids, *Trends Food Sci. Technol.*, 1993, **4**, 220-225.
- [6] Frankel E.N.: *Lipid Oxidation*. The Oily Press Ltd. Dundee 1998.
- [7] Gordon, M. H.: Measuring antioxidant activity. In: *Antioxidants in food: Practical applications* – ed. J. Pokorny i N. Yanishlieva, M. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2001, pp. 71-84.
- [8] Kita A., Lisińska G.: Wpływ rodzaju tłuszczu smażalniczego na właściwości sensoryczne chipsów ziemniaczanych podczas przechowywania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **1 (38)**, 55-64.
- [9] Lalas S., Dourtoglou V.: Use of rosemary extract in preventing oxidation during deep – fat frying of potato chips, *JAOCs*, 2003, **80**, 579-583.
- [10] Pacholek B., Małecka M.: Pestki z czarnej porzeczki jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy, *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, 2000, **XXI**, **2**, 675-682.
- [11] Papadopoulos G., Tsimidou M., Boskou D.: Stability of virgin olive oil: assessment of natural antioxidants and other related factors. *Proceedings of the 7th International Flavor Conference, Pythagorion, Samos, Greece, 24-26 June 1992*, Elsevier, Amsterdam 1993, pp. 321-326.
- [12] Petukhov I., Malcolmson L.J., Przybylski R., Armstrong L.: Storage stability of potato chips fried in genetically modified canola oils, *JAOCs*, 1999, **76**, 889-896.
- [13] PN-A-74702:1978. Spożywcze przetwory ziemniaczane. Metody badań.
- [14] PN-A-74780. Przetwory ziemniaczane. Smażone przekąski ziemniaczane.
- [15] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [16] Samotyja U., Małecka M., Kuboszek A.: Stabilization of soybean oil triacylglycerols with black-currant seeds and rosemary extracts. *Current trends in Commodity Science, Proceedings of the 8th International Commodity Science Conference (IGWT), Poznań, Poland, August 28-September 4, 2005*, The Poznań University of Economics Publishing House 2005, vol. **II**, pp. 1196-1201.
- [17] Schwarz K., Ternes W., Schmauderer.: Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis* III. Stability of phenolic diterpenes of rosemary extracts under thermal stress as required for technological processes, *Z. Lebens. Unters. Forsch.*, 1992, **195**, 104-107.
- [18] Shahidi, F.: Indicators for evaluation of lipid oxidation and off-flavor development in food. W: *Food flavors: Formation, analysis and Packaging Influences* – ed. F. Shahidi, A.M. Spanier, E.T. Contis, C.-T. Ho, C.J. Mussinan i T.H. Parliament (Eds.), Elsevier, Amsterdam 1998, pp. 55-68.

- [19] Wójcik-Stopczyńska B., Grzeszczuk M.: Badanie jakości prób czipsów ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej, *Technologia Alimentaria*, **2** (2), 139-147.

EVALUATION OF OXIDATIVE CHANGES IN POTATO CHIPS BY THE USE OF HEADSPACE ANALYSIS

S u m m a r y

The aim of this study was to evaluate of oxidative changes in potato chips by monitoring of hexanal formation with the use of the headspace analysis and to compare the results with peroxide values measurements. The samples of potato chips (without additives and enriched after frying in α -tocopherol, rosemary extract, blackcurrant seeds extract and synthetic additive BHT) were subjected to an accelerated oxidation test (2 months, temperature 40°C) in the dark.

During storage the amount of hexanal in potato chips and the peroxide values of extracted lipid increased. α -Tocopherol was the only additive that retarded oxidative changes, while the effect of other additives on lipid stability was negligible. The course of oxidation measured by hydroperoxides and hexanal formation was similar. The results show that there is a strong positive correlation ($r=0.99$) between hexanal in potato chips and hydroperoxide value in extracted fat. Hexanal can be used as an indicator of oxidative changes in potato chips. Hexanal content measurements allow to avoid usage of time and solvents consuming methods of extraction.

Key words: hexanal, headspace, SHS-GC, oxidation, potato chips, volatiles 