

Sylwester Czaplicki, Dorota Ogradowska, Ryszard Zadernowski

SKWALEN I KWASY TŁUSZCZOWE PRZECHOWYWANYCH PRODUKTÓW AMARANTUSOWYCH

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauki o Żywności,
Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Kierownik: prof. dr hab. *E. J. Borowska*

*W ostatnich latach, niektóre branże przemysłu spożywczego i kosmetycznego zainteresowały się nasionami amarantusa (*Amaranthus cruentus* L.), jako źródłem składników bioaktywnych.*

Badania skoncentrowano na analizie wpływu czasu przechowywania nasion amarantusa oraz wyprodukowanych z nich płatków i poppingu, w kontekście zmieniających się cech jakościowych lipidów, na zawartość skwalenu oraz skład kwasów tłuszczowych.

Negatywny wpływ przechowywania na zawartość skwalenu zaobserwowano zarówno w przypadku nasion jak również płatków i poppingu. Popping, jako bardziej podatny na zjawisko oksydacji, charakteryzował się istotnie większym spadkiem zawartości skwalenu.

Słowa kluczowe: *Amaranthus cruentus*, skwalen, kwasy tłuszczowe, przechowywanie, popping, płatki
Key words: *Amaranthus cruentus*, squalene, fatty acids, storage, popping, flakes

Nasiona amarantusa nie są tak popularne w przetwórstwie spożywczym jak ziarno zbóż chlebowych. Jest to raczej surowiec stanowiący w przetwórstwie dodatek poprawiający cechy produktów spożywczych, głównie chleba. Charakteryzują się one wysoką zawartością pełnowartościowego białka, skrobi, bogactwem składników mineralnych oraz cennej frakcji lipidowej.

Aby zwiększyć dostępność nasion amarantusa zaczęto poddawać je operacjom hydrotermicznym tj. płatkowaniu, ekspandowaniu oraz ekstruzji. Procesy te podwyższają m.in. strawność nasion. Czyni to z nich produkty o cennych walorach prozdrowotnych przeznaczonych dla szerokiego grona konsumentów, w tym również dzieci. Z drugiej strony wymienione procesy charakteryzują się koniecznością stosowania wysokiej temperatury oraz ciśnienia, a owe podwyższenie strawności wiąże się m. in. ze zniszczeniem struktury ścian komórkowych nasion. Nowa, porowata struktura ułatwia dostęp tlenu oraz światła do lipidów nasion a to wpływa na ich utlenianie.

Zawartość tłuszczu surowego w nasionach amarantusa różnych gatunków zmienia się w zakresie 4,8 - 10 % (1, 2, 3, 4). W składzie substancji niezmydlających

towarzyszącym tłuszczom stwierdzono obecność między innymi takich bioaktywnych składników jak: skwalen, tokoferole oraz sterole (5, 6). To głównie dzięki wysokiej zawartości skwalenu nasiona amarantusa zyskały sobie opinię prozdrowotnych.

W pracy analizowano wpływ przechowywania produktów amarantusowych na stopień utleniania lipidów. Za szczególnie istotne uznano zmianę składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości skwalenu podczas przechowywania poppingu, płatków oraz nieprzetworzonych nasion amarantusa.

MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto nasion *Amaranthus cruentus* L. odmiany Aztek oraz produktów z nich otrzymanych (nasiona ekspandowane - popping i płatki). Próbki nasion pochodziły z plantacji zlokalizowanych w województwie lubelskim, natomiast popping i płatki wytworzone zostały w firmie „Szarłat” w Łomży. Nasiona i produkty amarantusowe przechowywano w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Opakowania jednostkowe przeznaczone do badań pobierano czterokrotnie w odstępach miesięcznych.

Tłuszcz całkowity z materiału wyizolowano metodą *Folcha* (7) stosując mieszaninę chloroform-metanol (2:1, v/v). Metoda ta pozwoliła na wydobyć tłuszczu całkowitego, który posłużył do oznaczenia liczby nadtlenkowej (LOO), składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości skwalenu.

Oznaczenie wartości liczby nadtlenkowej wykonano wg PN-EN ISO 3960:1996 (8). Skład kwasów tłuszczowych analizowano metodą wg *Zadernowskiego i Sosulskiego* (9). Oznaczenie zawartości skwalenu w oleju przeprowadzono z zastosowaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) według zmodyfikowanej metody opisanej przez *Czaplickiego* i wsp. (10).

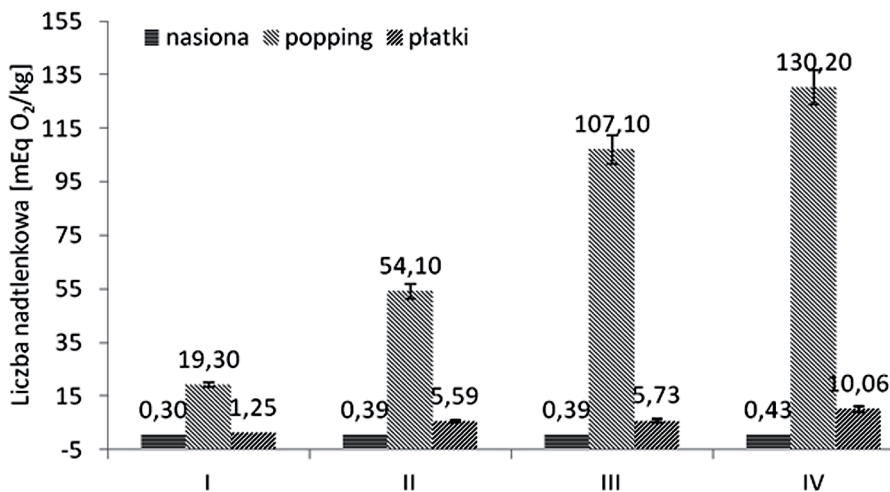
Analizy wykonano w trzech powtórzeniach. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono stosując analizę wariancji z testem *Tukey'a* na poziomie istotności $\alpha=0,05$, przy użyciu programu komputerowego Statistica™ 9.0 PL.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Galliard (11) podaje, że hydrolityczne i oksydacyjne utlenianie produktów zbożowych uzależnione jest głównie od: jakości surowca, warunków prowadzenia procesu technologicznego, warunków przechowywania surowca oraz produktu gotowego.

Przeprowadzone analizy pozwoliły stwierdzić zróżnicowanie w dynamice przemian zachodzących wśród lipidów poszczególnych produktów z nasion amarantusa. Zmiany oksydacyjne zachodzące w poppingu charakteryzowały się znacznie gwałtowniejszym przebiegiem niż miało to miejsce w przypadku nasion i płatków. Zanotowana wartość liczby nadtlenkowej nasion po czteromiesięcznym przechowywaniu wynosiła 0,43 mEq O₂/kg, płatków 10 mEq O₂/kg, natomiast w poppingu osiągnęła ona wartość 130 mEq O₂/kg. Już w drugim miesiącu

przechowywania poppingu parametr ten osiągnął niedopuszczalny poziom 54,05 mEq O₂/kg (Ryc. 1). Świadczy to o wysokiej podatności ekspandowanych nasion amarantusa na utlenianie. Przyczynia się do tego porowata struktura poppingu oraz stosowanie wysokich parametrów ciśnienia i temperatury podczas jego wytwarzania.



Ryc.1. Liczba nadtlenkowa tłuszczu całkowitego przechowywanych nasion amarantusa oraz produktów z nich otrzymanych.

Fig. 1. Total lipids peroxide value in stored amaranth seeds and products obtained from them.

Nasiona amarantusa oraz otrzymane z nich produkty charakteryzują się znaczną zawartością skwalenu. Negatywny wpływ przechowywania na zawartość tego składnika zaobserwowano zarówno w przypadku nasion jak również płatków i poppingu. Popping, jako bardziej podatny na zjawisko oksydacji, charakteryzował się istotnie większym spadkiem zawartości skwalenu. W pierwszym miesiącu przechowywania zawartość skwalenu wynosiła: nasiona – 506,94 mg/100 g produktu, popping – 436,01 mg/100 g produktu, płatki – 378,84 mg/100 g produktu, natomiast w czwartym wartości te były dużo niższe w przypadku nasion i poppingu (419,32 mg/100 g produktu i 287,08 mg/100 g produktu) natomiast w przypadku płatków 399,67 mg/100 g produktu. Spowodowane jest to prawdopodobnie zmieniającą się zawartością tłuszczu w którym skwalen wraz z innymi związkami tworzy frakcję substancji niezmydlających się. *Singhal i Kulkarni* (12) podają, że zawartość skwalenu w surowych nasionach amarantusa wynosi 4884 mg/100 g oleju, natomiast w ekspandowanych 5642 mg/100 g oleju.

W badanych próbkach oznaczono również skład kwasów tłuszczowych. Kwasem występującym w przeważającej ilości, zarówno w nasionach jak i w produktach był kwas linolowy. Jego zawartość w pierwszym miesiącu przechowywania wynosiła

Tabela 1. Zawartość skwalenu w przechowywanych nasionach amarantusa oraz produktach z nich otrzymanych
 Table 1. Squalene content in stored amaranth seeds and products obtained from them

Próba	Skwalen [mg/100 g produktu]			
	I miesiąc	II miesiąc	III miesiąc	IV miesiąc
Nasiona	506,94 ± 18,65 ^a	415,92 ± 6,86 ^b	437,08 ± 9,89 ^b	419,32 ± 5,44 ^b
Popping	436,01 ± 6,72 ^a	352,88 ± 35,16 ^b	366,21 ± 22,80 ^b	287,08 ± 13,50 ^c
Płatki	378,84 ± 9,53 ^{ab}	385,30 ± 26,68 ^{ab}	352,69 ± 23,48 ^a	399,67 ± 13,47 ^b

Wartości w wierszach oznaczone różnymi literami (^a, ^b, ^c) różnią się istotnie przy $\alpha = 0,05$ (test Tukeya)
 Data in rows marked with different letters (^a, ^b, ^c) are significantly different at $\alpha = 0,05$ (Tukey's test)

Table II. Skład kwasów tłuszczowych przechowywanych nasion amarantusa oraz produktów z nich otrzymanych
 Table II. Fatty acids composition of stored amaranth seeds and products obtained from them

Próba	Kwasy tłuszczowe [%]																			
	C _{16:0}			C _{18:0}			C _{18:1}			C _{18:2}			C _{18:3}							
Nasiona																				
I miesiąc	22,93	±	0,44	ab	3,62	±	0,03	a	23,70	±	0,10	ab	48,65	±	0,59	a	1,03	±	0,02	a
II miesiąc	23,52	±	0,10	a	4,01	±	0,14	b	24,25	±	0,32	a	47,38	±	0,33	b	0,85	±	0,03	b
III miesiąc	23,29	±	0,52	ab	4,44	±	0,34	c	23,22	±	0,56	b	48,00	±	0,50	ab	1,00	±	0,08	a
IV miesiąc	22,59	±	0,48	b	3,82	±	0,09	bc	23,10	±	0,57	b	49,60	±	0,01	c	0,89	±	0,01	b
Platki																				
I miesiąc	22,54	±	0,22	ab	3,71	±	0,00	a	23,98	±	0,18	ab	48,84	±	0,42	a	0,94	±	0,02	a
II miesiąc	21,36	±	1,55	b	3,76	±	0,01	b	24,18	±	0,24	a	49,75	±	1,73	a	0,94	±	0,05	a
III miesiąc	23,16	±	0,01	a	3,74	±	0,01	c	24,17	±	0,03	a	48,06	±	0,00	a	0,87	±	0,00	b
IV miesiąc	23,32	±	0,33	a	3,62	±	0,02	d	23,83	±	0,06	b	48,34	±	0,27	a	0,88	±	0,02	ab
Popping																				
I miesiąc	24,86	±	0,21	ab	4,10	±	0,01	a	24,61	±	0,08	ab	45,57	±	0,34	a	0,85	±	0,05	a
II miesiąc	24,59	±	0,22	a	4,22	±	0,01	b	25,05	±	0,10	c	45,33	±	0,06	a	0,82	±	0,07	ab
III miesiąc	25,34	±	0,45	b	4,38	±	0,01	c	24,85	±	0,21	ac	44,71	±	0,22	b	0,73	±	0,03	c
IV miesiąc	26,52	±	0,33	c	4,22	±	0,02	b	24,33	±	0,30	b	44,19	±	0,02	c	0,74	±	0,02	bc

Wartości w kolumnach oznaczone różnymi literami (a, b, c) różnią się istotnie przy $\alpha = 0,05$ (test Tukeya)
 Data in columns marked with different letters (a, b, c) are significantly different at $\alpha = 0,05$ (Tukey's test)

48,65 % (Tab. II). Podobny udział procentowy kwasu linolowego oznaczono w płatkach amarantusowych, natomiast nieco niższy w poppingu. Tłuszcz uzyskany z poppingu w porównaniu do próbek z nasion oraz płatków posiadał o kilka procent wyższą zawartość kwasu palmitynowego oraz oleinowego kosztem linolowego oraz α -linolenowego.

Czteromiesięczne przechowywanie wpłynęło na zmiany w udziale procentowym poszczególnych kwasów statystycznie istotnie, jednakże różnice te były niskie i nie przekraczały dwóch procent. W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących zmian składu kwasów tłuszczowych w produktach amarantusowych podczas przechowywania. *Ratusz i Wirkowska* (1) podają, że czteromiesięczne przechowywanie nasion amarantusa w obniżonej do 10°C temperaturze nie wpływa na zmiany kwasów tłuszczowych. Również *Wirkowska i wsp.* (13) nie zaobserwowali zmian w profilu kwasów tłuszczowych lipidów kukurydzy podczas czteromiesięcznego przechowywania w temperaturze 10°C.

Podobnie jak w prezentowanej pracy, zaobserwowali oni jedynie niewielkie zmniejszenie zawartości kwasów nienasyconych. *Klensporfi Jeleń* (14) na podstawie swoich badań dostępnej literatury podają, że w wyniku utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych powstają związki lotne przyczyniające się do powstawania niepożądanego zapachu, także w produktach zawierających małe ilości tłuszczu.

WNIOSKI

Nasiona amarantusa oraz produkty z nich otrzymane charakteryzują się znaczną zawartością skwalenu,

Przechowywanie nasion oraz produktów amarantusowych powoduje istotne zmniejszenie zawartości skwalenu w nich występującego,

Przechowywanie nasion i produktów amarantusowych prowadzi do nieznacznych zmian składu kwasów tłuszczowych lipidów w nich się znajdujących,

Celowym byłoby zmodyfikowanie technologii produkcji poppingu zmierzające do wyeliminowania dostępu tlenu atmosferycznego w celu ograniczenia oksydacji składników.

S. Czaplicki, D. Ogrodowska, R. Zadernowski

SQUALENE AND FATTY ACIDS IN STORED AMARANTHUS PRODUCTS

Summary

In recent years, some of food and cosmetics industry sectors were interested in amaranthus (*Amaranthus cruentus* L.) seeds as bioactive compounds source.

This research has focused on amaranth seeds and products obtained from them. Studies included influence of seeds, flakes and popping storage time analysis in the context of varying quality properties of lipids, squalene content and fatty acids composition.

Storage negative impact on squalene content was observed alike in amaranthus seeds, flakes and pop-

ping. Popping, as more susceptible to oxidation, was characterised by a significantly greater decrease in the content of squalene.

PIŚMIENNICTWO

1. Ratusz K., Wirkowska M.: Charakterystyka nasion i lipidów amarantusa. *Rośliny Oleiste*, 2006; 27: 243-250. – 2. Bodroža-Solarov, M., Filipčev, B., Kevrešan, Ž., Mandić, A., Šimurina, O.: Quality of bread supplemented with popped *Amaranthus cruentus* grain. *J. Food Process. Eng.*, 2007; 07: 1-17. – 3. Gamel T., H., Mesallam A., S., Damir A., A., Shekib L., A., Linszen J., P.: Characterization of amaranth seed oils. *J. Food Lipids*, 2007; 14: 323-334. – 4. Pietyk, M., Worobiej, E., Rębiś, M., Rębiś, Ż.: Zawartość i charakterystyka składników odżywczych w produktach z szarlatu. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 42 (2): 147-153. – 5. Gorinstein, S., Medina Vergas, O. J., Jaramillo, N. O., Arnao Salas, I., Martinez Ayala, A. L. Arancibia-Avila, P., Toledo, F., Katrich, E. & Trakhtenberg, S.: The total polyphenols and the antioxidant potentials of some selected cereals and pseudocereals. *Eur. Food Res. Technol.*, 2007; 225: 321-328. – 6. León-Camacho M., Garcia-González D. L., Aparicio R.: A detailed and comprehensive study of amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) oil fatty profile. *Eur. Food Res. Technol.*, 2001; 213 (4-5): 349-355. – 7. Folch, J., Lees, M., Sloane Stanley, G.H.: A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 1957; 226 (1): 497-509. – 8. PN-EN ISO 3960:1996 Oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce. Oznaczenie liczby nadtlenkowej. – 9. Zadernowski R., Sosulski F.: Composition of total lipids in rapeseed. *JAACS*, 1978; 55: 870-872. – 10. Czaplicki, S., Zadernowski, R., Ogrodowska, D.: Triacylglycerols from viper bugloss (*Echium vulgare* L.) seeds. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009; 111: 1266-1269. 11. Galliard T.: Rancidity in cereal products. Chapter 8 in: *Rancidity in Foods*. Allen J. C., Hamilton R. J. (eds). Elsevier, NY 1989. USA: 141-157. – 12. Singhal, R. S., Kulkarni P. R.: Effect of Puffing on Oil Characteristics of Amaranth (Rajgeera) Seeds. *JAACS*, 1990; 67(12): 952-954. – 13. Wirkowska M., Bryś J., Ratusz K., Kowalski B.: Stabilność przeciwutleniająca lipidów kukurydzy. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2006; 2(47) Supl.: 358–364. – 14. Klensporf D., Jelen H.: Analysis of volatile aldehydes in oat flakes by SPME – GC/MS. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005; 14/55(4): 389–395.

Adres: 10-957 Olsztyn, Plac Cieszyński 1