

Grażyna Cichosz, Hanna Czczot¹⁾

STABILNOŚĆ OKSYDACYJNA TŁUSZCZÓW JADALNYCH – KONSEKWENCJE ZDROWOTNE

Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: dr hab. *B. Staniewski*, prof. UWM

¹⁾Katedra i Zakład Biochemii I Wydział Lekarski Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego
Kierownik: prof. dr hab. *A. Barańczyk-Kuźma*

Hasła kluczowe: oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce, peroksydacja lipidów.
Key words: plant oils, animal fat, lipid peroxidation.

Roślinne i zwierzęce tłuszcze jadalne są przede wszystkim skoncentrowanym źródłem energii dla tkanek i narządów, zapasową formą gromadzenia energii w organizmie i materiałem budulcowym dla struktur komórkowych. Dostarczają niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) i witamin rozpuszczalnych w tłuszczach.

Z wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (WNKT) rodziny n-6 i n-3 syntetyzowane są hormony tkankowe tzw. eikozanoidy.

Jako ważny składnik codziennej diety tłuszcze jadalne mają duży wpływ na prawidłowe funkcjonowanie organizmu. Spożywane powinny być tłuszcze o możliwie największej stabilności oksydacyjnej, z jak najmniejszą zawartością (szkodliwych dla zdrowia) wtórnych produktów utleniania WNTK. Niestety, procesy utleniania tłuszczów – zwłaszcza roślinnych – inicjowane są już w trakcie ich produkcji.

Otrzymywanie i przechowywanie olejów roślinnych – wpływ na stabilność oksydacyjną

Niekorzystne zmiany na olejach mogą być inicjowane w nasionach roślin olejowych, natomiast podczas produkcji olejów są one nieuniknione. W przypadku oleju rzepakowego: tłoczenie przebiega w temp. ok. 90°C natomiast ekstrakcja i hydratacja odpowiednio w temp. 55 i 60°C. Podczas odszlamowania, odkwaszania i odbarwiania stosowana jest temp. ok. 90°C. Jednak najwyższe temperatury w zakresie 185–240°C stosowane są podczas dezodoryzacji. Proporcjonalnie do temperatury wzrasta rozpuszczalność tlenu, a w konsekwencji tempo utleniania (1). Intensywność procesów utleniania nienasyconych KT w olejach zależy także od zmian zawartości pro- i antyoksydantów, a także ich struktury (hydrofobowe, hydrofilowe), wzajemnych proporcji i ewentualnych oddziaływań (2).

Oleje tłoczone na zimno, ze względu na obecność antyoksydantów, odznaczają się najwyższą stabilnością oksydacyjną. Podczas rafinacji olejów zawartość antyoksydantów: tokoferoli, fosfolipidów, karotenoidów, steroli, polifenoli zmniejsza

się. W trakcie odszlamowania i odkwaszania oleju rzepakowego usuwane jest ok. 85% fosfolipidów i ok. 42% tokoferoli. Ubytek steroli nie ma większego wpływu na stabilność oksydacyjną, ponieważ wyłącznie Δ -5 awenasterol wykazuje właściwości przeciwutleniające. Podczas bielenia oleju w temp. 175–225°C i dezodoryzacji w temp. 240–270°C powstają pewne ilości KT zawierające układy dwóch i trzech sprzężonych wiązań podwójnych, które są bardziej podatne na utlenianie (1).

Zakres przemian oksydacyjnych w olejach zależy od warunków przechowywania: temperatury, dostępu tlenu i światła oraz rodzaju opakowania (2). Przy kontakcie tłuszczu z tlenem możliwe jest zapoczątkowanie wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych. Światło może zainicjować utlenianie tlenem singletowym o wyjątkowo wysokiej reaktywności: 1450 razy większej niż tlen tripletowy (3, 4).

Poprzez właściwe opakowania (np. puszki metalowe lub butelki z ciemnego szkła) dostęp tlenu i światła można ograniczyć. Niestety, standardowe opakowania olejów tj. butelki z tworzyw sztucznych nie stanowią skutecznej bariery ani dla powietrza ani dla światła (3). Również składowanie w hurtowniach i magazynach sklepowych nie zapewnia odpowiednich warunków temperaturowych i świetlnych. Badając stopień utlenienia 14 próbek olejów roślinnych (5 rafinowanych i 9 tłoczonych na zimno) o aktualnym okresie przydatności do spożycia stwierdzono, że 29% prób nie spełnia wymogów obligatoryjnej normy (PN-A-86908: 2000) (3, 5). Z nowszych badań (6) wynika, że aż 40% badanych próbek olejów nie spełnia kryteriów bezpieczeństwa zdrowotnego ze względu na nadmierne utlenienie, spowodowane najprawdopodobniej nie przestrzeganiem odpowiednich warunków przechowywania. Podczas przechowywania oleje ulegają niepożądanym zmianom na skutek hydrolizy, autooksydacji i/lub utleniania fotosensybilizowanego.

Skład kwasów tłuszczowych w tłuszczach jadalnych, a podatność na utlenianie

Tłuszcze jadalne (szczególnie oleje roślinne), różnią się składem KT (różne proporcje KT nasyconych, jedno- i wielonienasyconych z rodziny n-6 i n-3), obecnością wiązań sprzężonych oraz zawartością antyoksydantów. Oleje: sojowy, kukurydziany, słonecznikowy, z pestek winogron zawierają od 55,07 do 65,90% kwasu linolowego, który jest bardziej podatny na utlenianie niż jednonienasycony kwas oleinowy. Największą zawartością kwasu oleinowego odznaczają się oliwa z oliwek, olej rzepakowy oraz tłuszcz zwierzęcy – smalec (tab. I).

Sumaryczna zawartość KT nienasyconych jest najwyższa w oleju rzepakowym i lnianym (odpowiednio: 92,05 i 91,21%). Jednak głównym składnikiem oleju lnianego jest kwas linolenowy n-3 (54,52%), który jest bardziej podatny na utlenianie niż kwas oleinowy, dominujący (57,14%) składnik oleju rzepakowego (tab. I).

Podatność na utlenianie rośnie w postępie geometrycznym proporcjonalnie do liczby wiązań nienasyconych w poszczególnych kwasach tłuszczowych (tab. II)

Oleje o dużej zawartości kwasu linolenowego i linolowego: lniany, z pestek winogron, słonecznikowy, sojowy i kukurydziany oraz tłuszcze rybne odznaczają się największą podatnością na utlenianie. Stabilność oksydacyjna oliwy z oliwek podobnie jak oleju rzepakowego jest znacznie wyższa ze względu na wysoką zawartość kwasu oleinowego (tab. II).

Tabela I. Skład kwasów tłuszczowych w wybranych tłuszczach jadalnych (7, 8)

Table I. Fatty acids in selected edible fats (7, 8)

Kwasy tłuszczowe	Oliwa	Olej rzepakowy	Olej sojowy	Olej słonecznikowy	Olej kukurydziany	Olej z pestek winogron	Olej rybny (śledź)	Olej lniany	Smalec
Mirystynowy 14:0	0	0	0,11	0,08	0	0	7,4	0	1,53
Palmitynowy 16:0	11,46	4,68	10,62	6,66	10,1	6,79	13,9	5,06	24,93
Palmito-oleinowy 16:1	0,96	0	0,09	0,08	0	0,10	13,1	0	2,26
Stearynowy 18:0	2,20	2,36	3,76	4,27	1,6	3,63	2,7	3,73	14,26
Oleinowy cis n-9 18:1	68,76	57,14	21,67	24,20	31,4	17,80	11,6	19,68	43,20
Elaidynowy trans n-7 18:1	0	3,40	1,61	0,58	0	0	2,0	0,68	0
Linolowy n-6 18:2	10,51	21,16	55,07	63,65	56,3	65,90	12,37	16,21	10,63
α -linolenowy n-3 18:3	0,67	11,25	6,89	0,19	0,4	0,38	2,1	54,52	0,53
Eikozenowy 20:1	0	0	0,28	0,28	0	0,29	1,5	0,12	1,0
EPA n-3 20:5	0	0	0	0	0	0	17,2	0	0
DHA n-3 22:6	0	0	0	0	0	0	9,0	0	0
Suma NKT	80,9	92,95	85,61	88,98	88,10	84,47	68,87	91,21	57,62

Tabela II. Szybkość utleniania (oksydacji) kwasów tłuszczowych (1)

Table II. Oxidation rates of fatty acids (1)

Kwas tłuszczowy charakterystyczny dla produktu	Produkt	Liczba wiązań podwójnych	Szybkość utleniania
Stearynowy	łój, smalec	0	1
Oleinowy n-9	oliwa z oliwek	1	10
Linolowy n-6	olej słonecznikowy	2	100
Linolenowy n-3	olej lniany	3	250
Eikozapentaenowy (EPA)	olej z ryb	5, 6	350
Dokozaheksaenowy (DHA)			

Stabilność oksydacyjna wybranych olejów roślinnych

Za oliwę najwyższej jakości uznawana jest oliwa extra virgin (z pierwszego tłoczenia). Ze względu na obecność substancji światłoczułych, jak chlorofil dopuszczalny poziom liczby nadtlenkowej dla oliwy extra virgin wynosi 20 mEqO₂/kg. Chlorofil jest fotosensybilizatorem, który umożliwia przekształcenie się tlenu do postaci singletowej inicjującej utlenianie nienasyconych KT (4). Wyższa w porównaniu z oliwą rafinowaną kwasowość oliwy extra virgin jest konsekwencją aktywności enzymów pozostających po tłoczeniu na zimno.

Oliwa z oliwek odznacza się dużą opornością na utlenianie ze względu na skład kwasów tłuszczowych: 68% kwas oleinowy, 10,5%, kwas linolowy, zaledwie 0,67% kwas linolenowy oraz obecność aktywnych antyoksydantów (9, 10). Czas indukcji w teście Rancimat wynosi 6,44–16,01 dla oliwy extra virgin oraz 6,20–8,15 h dla oliwy rafinowanej. Niższa stabilność oksydacyjna oliwy rafinowanej jest skutkiem obniżonej zawartości antyoksydantów: karotenoidów, tokoferoli, steroli, fosfolipidów (6).

Procesy utleniania w olejach roślinnych ulegają intensyfikacji podczas smażenia żywności zwłaszcza mrożonej. Woda obecna w mrożonkach intensyfikuje hydrolizę tłuszczu, a wolne KT podobnie jak kwasy z wiązaniami sprzężonymi są bardziej podatne na utlenianie. Podczas smażenia mrożonej żywności w oliwie extra virgin powstają cykliczne monomery (11). Natomiast w chipsach smażonych w oliwie extra virgin w temp. powyżej 200°C stwierdzono obecność akrylamidu (12).

Olej rzepakowy jest dobrym źródłem nienasyconych KT, zawiera 45–55% kwasu oleinowego, 16–22% kwasu linolowego oraz 7–10% kwasu linolenowego. W odróżnieniu od oliwy z oliwek zawiera znaczne ilości cennego dla zdrowia, ale bardziej podatnego na utlenianie kwasu linolenowego n-3 (tab. I). Ze względu na wysoką zawartość kwasu oleinowego olej rzepakowy (nazywany „oliwą północy”) uważany jest za stabilny oksydacyjnie i stosowany powszechnie do obróbki kulinarnej (13). Czas indukcji procesów oksydacji (test *Rancimat*) w oleju rzepakowym tłoczonym i rafinowanym wynosi odpowiednio: 4,5 oraz 4,7 h i jest znacznie krótszy niż w oliwie extra virgin – 6,5 h (14).

Oceniając stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego po 50 min smażenia mrożonych produktów rybnych stwierdzono spadek liczby nadtlenkowej i przekroczony dopuszczalny poziom liczby anizydynowej. Po 350 min liczba anizydynowa przekroczona została od 2 do 8-krotnie. Jednocześnie stwierdzono ok. 4-krotny wzrost liczby kwasowej oraz spadek liczby jodowej (13). Analogiczny stopień utlenienia oleju rzepakowego stwierdzono podczas obróbki termicznej (180°C przez 50 do 230 min) burgerów rybnych i „chickensów” (15). Poziom liczby nadtlenkowej był niski, jednak w porównaniu do oleju świeżego poziom nadtlenków wzrastał o 97,8% w ogrzewanym oleju oraz o 582,7 i 454,9% w oleju stosowanym do smażenia. Każdorazowo przekroczona została dopuszczalna liczba anizydynowa, która po 230 min obróbki wynosiła: 9,2 w oleju oraz odpowiednio 59,8 i 54,8 w oleju zastosowanym do smażenia. Wartość wskaźnika Totox (suma podwojonej wartości liczby nadtlenkowej oraz liczby anizydynowej) wzrastała o 335% w ogrzewanym oleju oraz o 2538,5 i 2192,3% w oleju po smażeniu (15).

Również z innych badań wynika, że skutkiem smażenia burgerów rybnych w rafinowanym oleju rzepakowym przez 6 h w temp. 180°C był niewielki wzrost liczb

by nadtlenkowej od 1,38 mEqO₂/kg do 4,01 mEqO₂/kg, a jednocześnie znaczący wzrost liczby anizydynowej: od 1,2 do 59,8 oraz wskaźnika Totox: od 3,91 do 67,85 (w porównaniu do oleju świeżego) (16).

Poziom liczby anizydynowej oraz wskaźnika Totox po smażeniu produktów rybnych i „chickensów” nie potwierdza wysokiej stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego (15). Zdecydowanie niższa stabilność oleju rzepakowego w porównaniu do oliwy z oliwek jest konsekwencją wysokiej zawartości (7–10%) kwasu linolenowego (tab. I).

Obróbka termiczna oleju sojowego i kukurydzianego (180°C przez 10, 20 i 30 min) oraz smażenie w tych olejach białka jaja kurzego intensyfikowało procesy utleniania lipidów (17). W oleju sojowym ogrzewanym przez 10 min stwierdzono wzrost liczby nadtlenkowej od 0,333 do 1,456 oraz zawartość dialdehydu malonowego od 1,512 do 3,169 μmola/dm³ oleju. W oleju po smażeniu białka stwierdzono wzrost liczby nadtlenkowej do 3,860 mEqO₂/kg, natomiast dialdehydu malonowego do 4,015 μmola/dm³. W oleju kukurydzianym ogrzewanym przez 10 min stwierdzono wzrost liczby nadtlenkowej z poziomu 0,500 do 0,989 mEqO₂/kg oleju natomiast po usmażeniu białka do 2,411 mEqO₂/kg. Wzrost zawartości dialdehydu malonowego po smażeniu białka był ok. 4-krotny. Zarówno w oleju sojowym, jak też kukurydzianym po obróbce termicznej przez 10, 20, 30 min, a także po usmażeniu białka jaja kurzego stężenie dialdehydu malonowego było od 2 do 16-krotnie większe niż w olejach świeżych (17).

W żadnym przypadku dopuszczalny poziom liczby nadtlenkowej nie został przekroczony: po 60 min obróbki termicznej liczba nadtlenkowa oleju kukurydzianego wynosiła 1,022, natomiast sojowego 2,989 mEqO₂/kg oleju. Znaczny wzrost zawartości dialdehydu malonowego świadczy jednak o obecności wtórnych produktów oksydacji (17). Większa stabilność oksydacyjna oleju kukurydzianego w porównaniu do sojowego wynika z wyższej (o ok. 10%) zawartości kwasu oleinowego i minimalnej (0,4%) linolenowego (tab. I).

Oceniając stabilność oksydacyjną rafinowanej oleiny palmowej stwierdzono wzrost liczby nadtlenkowej o 2,85 mEqO₂/kg oleju dziennie do poziomu 14,02 mEqO₂/kg oleju po 3 dniu smażenia krakersów rybnych oraz stosunkowo nieduży wzrost liczby anizydynowej – o 1,31/dzień do poziomu 6,27 po piątym dniu smażenia. (18). Natomiast wartość wskaźnika Totox przyrastała w tempie 5,19 jednostek na dzień. Granicznym poziomem dla wysokiej jakości olejów jadalnych jest wartość wskaźnika *Totox* nie wyższa niż 10 (3).

Zmiany stabilności oksydacyjnej oleiny palmowej w temp. 28 i 60° C oceniano podczas 52 dni (19). Temperatura 60°C intensyfikowała procesy oksydacji (wzrost liczby nadtlenkowej od 0,6 do 70 mEqO₂/kg oleju) i hydrolizy (wzrost zawartości WKT: 0,12–0,15 w temp. 28°C oraz 0,11–0,22 w temp. 60°C). Również zmiany liczby jodowej były większe w temp. 60 niż 28°C. W temp. 28°C po 52 dniach stwierdzono przyrost liczby anizydynowej od 1,76 do 2,89, natomiast w temp. 60°C od 1,5 do 8,16. Wysokie temperatury i długi czas nie skutkowały przekroczeniem dopuszczalnego poziomu liczby anizydynowej. Z powyższego wynika, że oleina palmowa odznacza się wysoką stabilnością oksydacyjną w temp. 28°C, natomiast w temp. 60°C dopuszczalny poziom nadtlenków przekroczony został dopiero po 12 dniach (19).

Niestety na stabilność oksydacyjną olejów wpływają produkty spożywcze poddawane obróbce termicznej. Oleina palmowa po 6 h smażenia frytek w temp. 180°C odznaczała się przekroczonym poziomem liczby nadtlencowej, zawartości frakcji polarnej oraz polimerów. Jednakże po 12 godz. smażenia w oleinie palmowej powstaje znacznie mniej aldehydów i ketonów (liczba anizydynowa 115,5) niż w oleju rzepakowym (liczba anizydynowa 296). Pozytywnym aspektem stosowania oleiny w procesie smażenia jest powstawanie ok. 2-krotnie mniejszej ilości związków zawierających sprzężone układy wiązań podwójnych i potrójnych niż w oleju rzepakowym (20).

W porównaniu z rafinowaną oliwą z oliwek, oleina palmowa odznacza się jednak mniejszą stabilnością oksydacyjną. Wprawdzie niezależnie od czasu obróbki termicznej (180°C przez 5 h) odznaczała się mniejszym poziomem nadtlenców. Jednak przyrost zawartości WKT oraz frakcji polarnej (TPC) był średnio ok. 2-krotnie większy w oleinie palmowej niż w oliwie z oliwek, niezależnie od czasu obróbki termicznej. Duże zróżnicowanie dotyczyło również zawartości wtórnych produktów oksydacji, liczba anizydynowa wzrastała od 3,7 w świeżej oliwie z oliwek do 32,8 po 5 h smażenia natomiast w oleinie palmowej od 2,5 przed do 53,4 po smażeniu (21). Po obróbce termicznej w rafinowanej oliwie z oliwek stwierdzono większą zawartość utlenionych fitosteroli (5,1–9,6 µg/g) niż w oleinie palmowej (1,9–5,3 µg/g) (21).

Ponad 90% KT oleju lnianego stanowią nienasycone kwasy o osiemnastowym łańcuchu węglowodorowym: 49–57% kwas linolenowy, 13–18% kwas linolowy, 20–28% kwas oleinowy (22). Olej lniany tłoczony na zimno odznacza się dobrą jakością: liczba kwasowa – 0,68 mg KOH/g, liczba nadtlencowa – 1,8 mEqO₂/kg oleju, liczba anizydynowa – 0,7 oraz Totox – 4,3. Przechowywany przez 16 tyg. w warunkach chłodniczych olej lniany wykazywał znacznie niższy niż dopuszczalny poziom liczby kwasowej i nadtlencowej. W oleju lnianym przechowywanym w temperaturze pokojowej liczba nadtlencowa po 1 mies. nie ulega zmianie, po 5 i 7 mies. wzrasta do 3,8 oraz 6,2 mEqO₂/kg. Wysoka stabilność oksydacyjna oleju lnianego wynika z obecności, oprócz tokoferoli, steroli i karotenoidów także innych związków o działaniu antyoksydacyjnym, np. peptydów i białek przechodzących do oleju z miazgi nasiennej (mimo filtracji) oraz plastochromanolu – 8. Poprzez dodatek mieszaniny α -tokoferolu, palmitynianu askorbylu i lecytyny w ilości 150 mg/kg możliwe jest przedłużenie okresu przydatności do spożycia oleju lnianego przechowywanego w temperaturze pokojowej o 1 miesiąc lub chłodniczej o 2 miesiące (22).

Genetycznie modyfikowana odmiana lnu *Linola* o niskiej zawartości kwasu α -linolenowego (poniżej 5%) i wysokiej linolowego oraz zwiększonej zawartości polifenoli odznacza się większą stabilnością oksydacyjną i może stanowić zamiennik oleju słonecznikowego (2). W odróżnieniu od tradycyjnych olejów lnianych *Linola* jest źródłem głównie kwasu linolowego n-6, którego nadmiar w diecie tzw. zachodniej jest główną przyczyną rosnącej zachorowalności na nowotwory (23, 24).

Stabilność oksydacyjna tłuszczów rybich

Tłuszcze rybne są najlepszym źródłem długołańcuchowych wielonienasyconych KT głównie n-3 (eikozapentaenowy – EPA i dokozaheksaenowy – DHA) o wyso-

kiej aktywności biologicznej. Olej rybi badany przez *Chol Su Pak* i *Bragadotti* (25) zawierał 0,5% WKT, 0,15% wody, 18,2% EPA oraz 12,2% DHA. Ze względu na wysoki stopień nienasylenia (liczba jodowa 202) był bardzo podatny na utlenianie. Mimo to, odznaczał się niską liczbą nadtlenkową (0,6 mEqO₂/kg oleju) jednak wysoką liczbą anizydynową (19,8), co świadczy o rozkładzie nadtlenków do aldehydów i ketonów.

Podczas domowej konsumpcji oleju rybiego stwierdzono powolny, równomierny wzrost liczby nadtlenkowej do wartości 4,0 mEqO₂/kg oleju po 28 dniach, a następnie znaczny wzrost do wartości 14 mEqO₂/kg po 42 dniach. Zawartość wtórnych produktów oksydacji (liczba anizydynowa) w ciągu 7 dni wzrastała od 19,8 do 21, następnie do 35 dnia pozostawała na nie zmienionym poziomie i ponownie wzrastała. Skutecznym antyoksydantem okazał się Ronoxan (5% α -tokoferolu, 25% palmitynianu askorbylu, 70% lecytyny) (25).

Stabilność oksydacyjna tłuszczów zwierzęcych

W związku z mniejszą niż w olejach zawartością WNKT, wysoką zawartością kwasu oleinowego (30% w tłuszczu mlekowym, do 50% w smalcu), obecnością aktywnych antyoksydantów tłuszcze zwierzęce są najbardziej stabilne oksydacyjnie (26).

Smalec wieprzowy w warunkach chłodniczych jest stabilny oksydacyjnie przez 12 miesięcy, jednak w wyższych temperaturach jego stabilność jest mniejsza (27). W porównaniu do smaźalniczych tłuszczów roślinnych smalec odznacza się wyższą liczbą kwasową i nadtlenkową, jednocześnie mniejszą liczbą anizydynową. Poza tym, w smalcu nie stwierdzono obecności izomerów *trans*, których zawartość w tłuszczach roślinnych wynosi od 4,7 do ponad 50% (28).

Wysoką stabilnością oksydacyjną odznacza się także rafinowany łój wołowy. Średnie wartości liczby kwasowej, nadtlenkowej, zawartości związków polarnych i wiązań sprzężonych w łoju wołowym – po smaźeniu filetowanej ryby i frytek – były mniejsze niż w tłuszczach roślinnych. Potwierdzeniem stabilności oksydacyjnej łoju wołowego jest również niższe stężenie TBARS (substancje reagujące z kwasem tiobarbiturowym), co wskazuje na niski poziom peroksydacji zawartych w nim kwasów tłuszczowych (29).

Tłuszcz mlekowy odznacza się wysoką stabilnością oksydacyjną: ani w mleku UHT ani w proszku mlekowym nie stwierdza się obecności oksysteroli – produktów utleniania cholesterolu. Jest to możliwe dzięki obecności lipofilnych antyoksydantów, które wspomagają mechanizmy obronne organizmu w zapobieganiu skutkom stresu oksydacyjnego. Tłuszcz mlekowy jest jednak podatny na hydrolizę. Powstający kwas masłowy, doskonale wyczuwalny przez zmysł węchu, nie stanowi jednak zagrożenia zdrowotnego (26).

Produkty utleniania lipidów a zagrożenia zdrowotne

Utlenianie olejów bogatych w WNKT jest nieuniknione, nie tylko w wysokich temperaturach. Pierwotne produkty utleniania (wodoronadtlenki i nadttlenki) przekształcane są do nieszkodliwych hydroksykwasów. Zagrożenie dla zdrowia stanowią natomiast wtórne produkty oksydacji, tj.: aldehydy, ketony, kwasy. Odznaczają się one bardzo wysoką aktywnością biologiczną – uszkadzają błony komórkowe oraz

struktury wewnątrzkomórkowe, hamują aktywność enzymów, działają aterosennie i cytotoksycznie. Większość wtórnych produktów oksydacji, szczególnie dialdehyd malonowy (MDA), trans-4-hydroksy-2-nonenal (4HNE), 4-hydroksyheksenal (4HHE), aldehyd akrylowy (akroleina), aldehyd krotonowy wykazują działanie mutagenne (30).

MDA jest głównym, najbardziej reaktywnym, związkiem wytwarzanym w procesie utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Dzięki zdolności tworzenia wiązań kowalencyjnych z DNA, białkami i fosfolipidami może wpływać na ich strukturę i właściwości biologiczne. W reakcjach MDA z zasadami azotowymi, w DNA wytwarzane są addukty. MDA może polimeryzować do dimerów i trimerów, które również reagują z DNA. Zmiany w DNA spowodowane oddziaływaniem MDA indukują powstawanie mutacji i wiązań poprzecznych pomiędzy nukleotydami tej samej lub przeciwnej nici DNA oraz pomiędzy DNA i białkami (4, 30, 31).

Zmodyfikowany produktami peroksydacji DNA staje się genetycznie niestabilny. Prowadzi to do gromadzenia się w materiale genetycznym komórek coraz większej liczby mutacji somatycznych oraz zapoczątkowania procesu transformacji nowotworowej i powstawania nowotworów. MDA może tworzyć wiązania z grupami aminowymi fosfolipidów i białek oraz indukować polimeryzację składników błon biologicznych. Prowadzi to do uszkodzenia błon komórkowych, zaburzenia ich funkcji na skutek zakłócenia hydrofobowości lipidowej wnętrza i naruszenia dwuwarstwowej struktury. Modyfikacje w błonach prowadzą także do zmian w aktywności enzymów błonowych w tym $\text{Na}^+\text{K}^+\text{ATP-azy}$ i zaburzeń działania receptorów. MDA reagując z białkami indukuje powstawanie barwników lipofuscynowych, które gromadzą się wewnątrz komórek, co sprzyja ich starzeniu (4, 30).

Skutkiem działania wysokiej temperatury na bardzo reaktywne wiązania podwójne nienasyconych KT jest powstawanie izomerów *trans*. Możliwe jest również powstawanie monomerów i polimerów cyklicznych. Cykliczne monomery powstają podczas smażenia mrożonej żywności – nawet w oliwie extra virgin, uważanej za najbardziej stabilną oksydacyjnie (11). Ze względu na właściwości mutagenne i kancerogenne monomery stanowią zagrożenie dla zdrowia, zwłaszcza, że są dobrze wchłaniane z przewodu pokarmowego.

Podczas przetwarzania tłuszczów roślinnych utleniane są również fitosterole. Przeciętne spożycie fitosteroli (β -sitosterolu, kampesterolu i stigmasterolu) w diecie tzw. zachodniej kształtuje się na poziomie 200 – 400 mg/dzień. Podczas ogrzewania oleju z oliwek w temp. 180°C przez 2 h ilość produktów oksydacji fitosteroli wzrasta z 7,7 do 17,6 $\mu\text{g/g}$. W analogicznych warunkach w oleju kukurydzianym zawartość oksysteroli zwiększa się z 4,3 do 12,2 $\mu\text{g/g}$. Natomiast ogrzewanie oleju rzepakowego (zawierającego znaczne ilości kwasu linolenowego n-3) w temp. 180°C w czasie – 25min powodowało wzrost ilości oksysteroli z 25,1 do 197,1 $\mu\text{g/g}$ (32, 33). Produkty utleniania steroli powodują zaburzenia w funkcjonowaniu błon komórkowych, zahamowanie syntezy DNA, zwiększają tempo utleniania cholesterolu. Wykazują działanie mutagenne, kancerogenne, angiotoksyczne, cytotoksyczne, immunosupresyjne (34, 35).

Aktualny stan wiedzy jednoznacznie wskazuje na udział produktów utleniania WNKT na każdym z etapów powstawania nowotworów u ludzi (36). Zależność między spożyciem olejów roślinnych, a procesem kancerogenezy potwierdzono

w pracach eksperymentalnych na zwierzętach oraz w badaniach epidemiologicznych Czynnikiem sprzyjającym indukowaniu nowotworów nie jest ilość tłuszczu w diecie, a wysoki poziom kwasu linolowego n-6, którego głównym źródłem są oleje roślinne (36, 37).

Z kolei, wysokie spożycie nasyconych KT pochodzenia zwierzęcego (smalec, łój wołowy, masło) lub roślinnego (olej palmowy, z orzecha kokosowego) wpływa hamująco na kancerogenezę u zwierząt z indukowanymi chemicznie nowotworami (8). Podobne antykancerogenne działanie wykazują WNKT n-3 (38, 39). Tłuszcze zwierzęce są stabilne oksydacyjnie, a obecne w nich bioaktywne komponenty o działaniu antyoksydacyjnym aktywne są także w organizmie człowieka. Dzięki temu mogą skutecznie wspomagać endogenne systemy obronne organizmu.

PODSUMOWANIE

Spośród olejów roślinnych najbardziej stabilna oksydacyjnie jest oliwa z oliwek extra virgin, dla której czas indukcji procesów oksydacji (test *Rancimat*) wynosi 6,5 h. Pozostałe oleje roślinne są mniej stabilne: rzepakowy rafinowany – 4,7 h, rzepakowy tłoczony – 4,5 h, sojowy rafinowany i tłoczony odpowiednio 3,8 i 2,7 h, natomiast oliwa rafinowana 2,5 h. Najkrótszym czasem indukcji odznacza się olej słonecznikowy: 2,4 h rafinowany oraz 2,2 h tłoczony. W olejach rafinowanych ma miejsce szybszy wzrost zawartości zarówno pierwotnych, jak i wtórnych produktów oksydacji niż w odpowiednich olejach tłoczonych na zimno (14).

Uznawane za stabilne oksydacyjnie tłuszcze roślinne, których głównym składnikiem jest kwas oleinowy (oliwa z oliwek, olej rzepakowy, oleina palmowa) również podatne są na utlenianie. Oleina palmowa po obróbce termicznej w temp. 180°C przez 5 h odznaczała się mniejszym poziomem nadtlenuków. Jednak przyrost zawartości WKT, frakcji polarnej i wtórnych produktów oksydacji (Anv) był znacznie większy w oleinie niż w rafinowanej oliwie z oliwek. W oleju rzepakowym po 230 min smażenia mrożonej żywności w temp. 180°C dopuszczalny poziom wtórnych produktów oksydacji przekroczony został ponad 7-krotnie (15)

Jednak w porównaniu do innych olejów roślinnych stabilność oksydacyjna oliwy z oliwek, oleiny palmowej oraz oleju rzepakowego jest znacznie wyższa ze względu na wysoką zawartość kwasu oleinowego. Podatność na utlenianie rośnie w postępie geometrycznym proporcjonalnie do liczby wiązań nienasyconych w poszczególnych kwasach tłuszczowych. Dlatego oleje o dużej zawartości kwasu linolenowego i linolowego (lniany, z pestek winogron, słonecznikowy, sojowy i kukurydziany oraz tłuszcze rybne) odznaczają się największą podatnością na utlenianie. Ponadto, procesy utleniania olejów roślinnych ulegają intensyfikacji podczas smażenia żywności. Obecna w żywności woda przyspiesza hydrolizę tłuszczu a wolne KT podobnie jak kwasy z wiązaniami sprzężonymi są znacznie bardziej podatne na utlenianie.

Wyższa stabilność oksydacyjna tłuszczów zwierzęcych wynika z mniejszej zawartości nienasyconych KT a także z obecności bardzo aktywnych antyoksydantów. Produkty utleniania tłuszczów zwierzęcych, dzięki wysokiej percepcji sensorycznej, identyfikowane są przez zmysł węchu i smaku. Natomiast ocena sensoryczna stopnia utleniania tłuszczów roślinnych jest praktycznie niemożliwa ponieważ

poszczególne produkty rozpadu lipidów mają bardzo wysokie wartości progowe wyczuwalności smakowo-zapachowej. Jak wynika z badań różnych autorów (3, 6) aktualny okres przydatności do spożycia również nie jest gwarancją bezpieczeństwa zdrowotnego olejów jadalnych.

Dobrym parametrem oceny procesów oksydacyjnych zachodzących w tłuszczach jest liczba anizydynowa, świadcząca o zawartości wtórnych produktów oksydacji: aldehydów i ketonów a także wskaźnik Totox wyliczany w oparciu o wartość liczby nadtlenkowej i anizydynowej (3). Najbardziej wiarygodnym wskaźnikiem niekorzystnych zmian olejów roślinnych jest jednak wskaźnik TPS (total polar compounds) określający zawartość związków polarnych, których poziom świadczy zarówno o zakresie zmian hydrolytycznych jak też oksydacyjnych (40).

Zgodnie z zaleceniami Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO ds. olejów i tłuszczów w ich ocenie stosowany jest tylko jeden wyróżnik – liczba nadtlenkowa (5). Ograniczenie oceny bezpieczeństwa zdrowotnego olejów do jednego, w dodatku nietrwałego, parametru jest działaniem wyłącznie na korzyść producentów, a ocena bezpieczeństwa zdrowotnego olejów roślinnych pozostaje iluzoryczna.

G. Cichosz, H. Czczot

OXIDATIVE STABILITY OF EDIBLE FATS – CONSEQUENCES TO HUMAN HEALTH

PIŚMIENICTWO

1. Szukalska E.: Wybrane zagadnienia utleniania tłuszczów. *Tłuszcze Jadalne*, 2003; 38: 42-61. – 2. Prescha A., Siger A., Lorenc-Kukula K., Biernat J., Nogala-Kalucka M., Szopa J.: Badania nad składem i podatnością na utlenianie oleju z nasion lnu modyfikowanego genetycznie. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2008; 3: 286–292. – 3. Tańska M., Rotkiewicz D.: Stopień przemiany lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych. *Tłuszcze Jadalne*, 2003; 38, 3-4:147-155. – 4. Bartosz G.: Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie. Warszawa, 2003. PWN. – 5. Norma PN-A-86908: 2000 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Rafinowane oleje roślinne. – 6. Rutkowska J., Żbikowska A.: Jakość wybranych olejów roślinnych dostępnych na polskim rynku. *PZH*, 2007; 58(3): 515-524. – 7. De Leonardi A., Macciola V., Lembo G., Aretini A., Nag A.: Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. *Food Chem.*, 2007; 100: 998-1004. – 8. Jelińska M.: Kwasy tłuszczowe – czynnik modyfikujący procesy nowotworowe. *Biul. Wydz. Farm. AMW*, 2005; 1. – 9. Baldioli M., Servili M., Perretti G., Montedoro G.F.: Antioxidant Activity of Tocopherols and Phenolic Compounds of Virgin Olive Oil. *JAOCS*, 2006; 73 (11): 1589-1593. – 10. de la Torre R.: Review Bioavailability of olive oil phenolic compounds in humans, *Inflammopharmacology*, 2008; 16: 245–247.
11. Romero A., Cuesta C., Schnez-Muniz F.J.: Cyclic Fatty Acid Monomers and Thermoxidative Alteration Compounds Formed During Frying Oil. *JAOCS*, 2000; 77(11): 1169-1175. – 12. Napolitano A., Morales F., Sacchi R., Fogliano V.: Relationship between virgin olive oil phenolic compounds and acrylamide formation in fried crisps. *J. Agr. Food. Chem.*, 2008; 56: 2034-2040. – 13. Ostasz L., Kondratowicz-Pietruszka E.: Zmiany parametrów fizykochemicznych oleju rzepakowego w czasie smażenia mrożonych produktów rybnych. *Zeszyty Naukowe A.E w Krakowie*, 2006; 710: 81-96. – 14. Wroniak M., Lukasik D., Maszewska M.: Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi. *Żywn., Nauka, Tech., Jakość*, 2006; 1(46): 214-221. – 15. Leśniak A., Ostasz L.: Zmiany właściwości fizykochemicznych oleju rzepakowego poddanego obróbce termicznej i ich kinetyczna analiza. *Zeszyty Naukowe A.E. w Krakowie*, 2006; 710: 81-96. – 16. Chwiałkowski W.: Oczyszczanie oleju po smażeniu przetworów rybnych na węglu aktywnym modyfikowanym kwasem siarkowym. *Zesz. Nauk. AE w Krakowie*, 2006; 710: 31-42. – 17. Stec M., Kurzeja E., Czerwiec A., Jasek A., Wardas M.: Peroksydacja lipidów w oleju sojowym i kukurydzianym, poddanych obróbce termicznej i po smażeniu w nich

białka. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 1: 52-58. – 18. *Ghazali H.M., Tan A., Abdulkarim S.M., Dzulkifly M.H.*: Oxidative stability of virgin coconut oil compared with RBD palm olein in deep-fat frying of fish crackers *Journal of Food. Agriculture & Environment*, 2009; 7(3-4): 23-27. – 19. *Gan H.L., Tan C.P., Che Man Y.B., NorAini I., Nazimah S.A.H.*: Monitoring the storage stability of RBD palm olein using the electronic nose. *Food Chem.*, 2005; 89: 271-282. – 20. *Tynek M., Bartzczak A., Paczkowska R.*: Porównanie przemian termooksydacyjnych zachodzących w wybranych olejach oliwkowych, oleinie palmowej i oleju rzepakowym podczas modelowego smażenia kawałków ziemniaków w głębokim tłuszczu. *Tłuszcze Jadalne*, 2007; 42(1-2): 110-119.

21. *Tabee E.*: Lipid and Phytosterol Oxidation in Vegetable Oils and Fried Potato Products, Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala, 2008. – 22. *Mińkowski K.*: Studia nad stabilnością oksydacyjną olejów roślinnych bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej. *Roczn. Inst. Przem. Mięs. i Tłuszcz.* Warszawa, 2008; 46(4): 3-122. – 23. *Skopińska-Różewska E., Sommer E., Sommer S.*: Nienasycone kwasy tłuszczowe a nowotworzenie, *Współcz. Onkol.*, 2002; 6(2): 60-63. – 24. *Bartsch H., Nair J., Owen R.*: Dietary polyunsaturated fatty acids and cancers of the breast and colorectum: emerging evidence for their role as risk modifiers. *Carcinogenesis*, 1999; 20: 2209-2218. – 25. *Chol Su Pak, Bragadotti M.*: Stability and Quality of fish oil during typical domestic application Fisheries training programme. The United Nations University Reykjavic Iceland, 2005; 1-23. – 26. *Cichosz G., Czczot H.*: Tłuszcz mlekowy – źródło antyoksydantów w diecie człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2011; XLIV(1): 8-16. – 27. *Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K.*: Food Antioxidants Technological. Toxicological and Health Perspectives, Marcel Dekker Inc., 1995; 108. – 28. *Żbikowska A., Rutkowska J.*: Skład kwasów tłuszczowych, a przydatność technologiczna tłuszczów do pieczenia. *Żywn., Nauka, Tech., Jakość*, 2008; 4(59): 90-95. – 29. *Lake R.J., Scholes P.*: Quality and consumption of oxidized lipids from deep-frying fats and oils in New Zealand. *JAOCS*, 1997; 74:1065-1068. – 30. *Przybyszewski W.M., Kasperczyk J., Stokłosa K., Bkhiyan A.*: Uszkodzenia DNA powodowane przez produkty peroksydacji lipidów. *Postępy Hig. Med. Dośw.*, 2005; 59: 75-81.

31. *Niederhofer L.J., Daniels J.S., Rauzer C.A., Greene R.E., Marnett L.J.*: Malonaldehyde, a product of lipid peroxidation is mutagenic in human cells. *J. Biol. Chem.*, 2003; 278: 31426-31433. – 32. *Johnson L.*: Phytosterol oxidation products. Formation, analysis and occurrence, Doctoral thesis, Swedish University of Agriculture Sciences. Uppsala, 2004. – 33. *Derewiaka D., Obiedziński M.W.*: Modelowe badania nad utlenianiem steroli. *Żywn. Nauka Tech. Jakość*, 2007; 5(54): 337-345. – 34. *Bartnikowska E.*: Rola oksysteroli w procesie miażdżycowym. *Żyw. Czł. i Met.*, 2007; 34(1-2): 55-62. – 35. *Wielkoszyński T.*: Utlenione pochodne cholesterolu – oksysterole. Cz. II. Aktywność biologiczna oksysteroli. *Czynniki Ryzyka*, 2003; 2-4: 26-38. – 36. *Skrzydłewska E., Łuczaj W.*: Współczesne spojrzenie na peroksydację lipidów. *Postępy Biochemii*, 2006; 52(2): 173-178. – 37. *Rose D.P.*: Dietary fatty acids and cancer. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1997; 66: 998-1003. – 38. *Simonsen N., Veer P., Strain J.J., Martin-Moreno J.M., Huttunen J.K., Fernandez-Crehuet J., Martin B.C., Thamm M., Kardinaal A.F., Kok F.J., Kohlmeier L.K.*: Adipose Tissue Omega-3 and Omega-6 Fatty Acid Content and Breast Cancer in the EURAMIC. *Study Am. J. Epidemiol.*, 1998; 147(4): 342-352. – 39. *Simopoulos A.P.*: The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomed. Pharmacother*, 2002; 56: 369-379. – 40. *Ghazali Z., Wan Nika W.B., Ku Bulat K.H., Ani F.N., Xian L.F.*: The Effect of Light on the Oxidative Stability of Palm Olein. *Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology*, 2006; Malaysia, 631-637.

Adres: 10-719 Olsztyn/Kortowo, ul. Oczapowskiego 7, bl. 35.