Marian Kasperek,
Maria Małecka,
Barbara Leszkiewicz

PROCESY ZACHODZĄCE W TŁUSZCZACH W CZASIE PRZECHOWYWANIA I OBRÓBKI CIEPLNEJ

Większość tłuszczów odznacza się niską trwałością i stosunkowo łatwo ulega zmianom z wytworzeniem produktów obniżających ich wartość sensoryczną, odżywczą i zdrowotną. Opracowanie skutecznych sposobów podwyższenia trwałości tłuszczów wymaga wielostronnych badań, w pierwszej kolejności poznanie istoty zachodzących w nich procesów. W ramach niniejszego artykułu podjęto próbę przedstawienia aktualnego stanu wiedzy o zmianach zachodzących w tłuszczach w czasie przechowywania i w warunkach obróbki cieplnej.

Procesy rozpadu trójglicerydów

Rozpad trójglicerydów może zachodzić na drodze hydrolizy lub bez udziału wody, a sama hydroliza może mieć charakter enzymatyczny lub czysto chemiczny.

Hydroliza enzymatyczna, pod wpływem lipaz, jest dominującym procesem rozpadu glicerydów przy przechowywaniu produktów tłuszczowych. Proces przebiega specyficznie w odniesieniu do położenia reszt kwasów tłuszczowych w cząsteczce trójglicerydu, a uprzywilejowane w tym względzie są pozycje 1 i 3. Warto dodać, że zależnie od pochodzenia lipazy mają różną aktywność katalityczną oraz różne wartości optimum pH i temperatury [1].

W tłuszczach poddanych obróbce cieplnej szybkość procesu rozpadu trójglicerydów zależy od temperatury ogrzewania. Przy umiarkowanym ogrzewaniu w obecności wody lub pary wodnej rozpad trójglicerydów ma charakter hydrolityczny i szybkość reakcji hydrolizy jest proporcjonalna do temperatury, czasu ogrzewania, powierzchni kontaktu tłuszczu z parą wodną i stopnia

nienasycenia kwasów tłuszczowych, a odwrotnie proporcjonalna do długości ich łańcucha [2], przy czym najtrudniej ulegają odszczepieniu kwasy tłuszczowe znajdujące się w pozycji 2[3]. W przypadku mieszanin glicerydów o różnym stopniu zestryfikowania najłatwiej ulegają hydrolizie monoglicerydy [4]. W tym miejscu należy dodać, że wolne kwasy tłuszczowe i niektóre związki mineralne (CaO, HgO, ZnO) katalizują rozpad hydrolityczny glicerydów [4]. Przy ogrzewaniu tłuszczu w temperaturach powyżej 150°C, czyli w warunkach wykluczających udział wody, proces rozpadu trójglicerydów przebiega inaczej. W tych warunkach zasięg rozpadu trójglicerydów nie zależy ani od rodzaju kwasów tłuszczowych ani od ich pozycji w cząsteczce trójglicerydu [5]. Wśród proponowanych możliwych dróg rozpadu trójglicerydów bez udziału wody najbardziej wiarygodny jest pogląd, że w tych warunkach rozpad glicerydów przebiega na drodze powstawania i rozpadu 6-członowego pierścienia [2,5,6]. Obecność w glicerydach atomu wodoru w pozycji alfa w stosunku do karboksylowego atomu węgla kwasu tłuszczowego umożliwia powstanie 6-członowego pierścienia poprzez wiązanie wodorowe. Rozpad pierścienia prowadzi do powstania wolnego kwasu tłuszczowego i dwuestru propendiolowego, a po kolejnym odszczepieniu cząsteczki kwasu tłuszczowego - - akroleiny.

Mało jest danych literaturowych na temat metod przeciwdziałania procesom rozpadu glicerydów; przeprowadzono jedynie próby wykorzystania związków alkalicznych (Al_2O_3, NaOH) do obniżania kwasowości tłuszczu w czasie ogrzewania i renowacji wykorzystanego tłuszczu smażalniczego [7, 8] oraz ustalono nieznacznie hamujący wpływ dodatku skwalenu i ryboflawiny na rozpad hydrolityczny tłuszczów roślinnych [8].

Rozpad glicerydów jest jednym z elementów procesu jełczenia tłuszczów. W wyniku hydrolizy pogorszeniu ulegają cechy sensoryczne tłuszczów zawierających niskocząsteczkowe kwasy tłuszczowe (C_4 - C_{10}); w stanie wolnym kwasy te odznaczają się nieprzyjemnym smakiem i zapachem. Ponadto, jak już wspomniano wyżej, wolne kwasy tłuszczowe katalizują hydrolizę i ulegają utlenieniu znacznie łatwiej niż związane w glicerydach [10].

Procesy oksydacyjne

Utlenianie tłuszczów może przebiegać przy współudziale enzymów, lipo--oksygenaz, lub na drodze chemicznej. Chemiczny proces łączenia się kwasu tłuszczowego z tlenem wymaga uprzedniego wzbudzenia jednego z substratów i może zachodzić w reakcji autooksydacji lub utleniania fotosensybilizowanego.

Autooksydacja i utlenianie fotosensybilizowane

W procesie autooksydacji tlen nie atakuje bezpośrednio kwasu tłuszczowego. Zapoczątkowanie reakcji uzależnione jest od obecności inicjatora, który doprowadzi do odszczepienia protonu od alfa-metylenowego atomu węgla i utworzenia wolnego rodnika. Wolne rodniki powstają pod wpływem energii cieplnej, promienistej lub inicjatorów chemicznych, głównie jonów metali

[11,12,13]. Wolne rodniki reagują z tlenem cząsteczkowym zapoczątkowując reakcję łańcuchową, w której pierwsze produkty utlenienia - wodoronadtlenki, odgrywają rolę specyficznych autokatalizatorów. Proces przebiega spontanicznie aż do wyczerpania się tlenu w otoczeniu lub pojawienia się specyficznego inhibitora, zdolnego do przerwania reakcji łańcuchowej i sprzyjającego tworzeniu się produktów nierodnikowych [14].

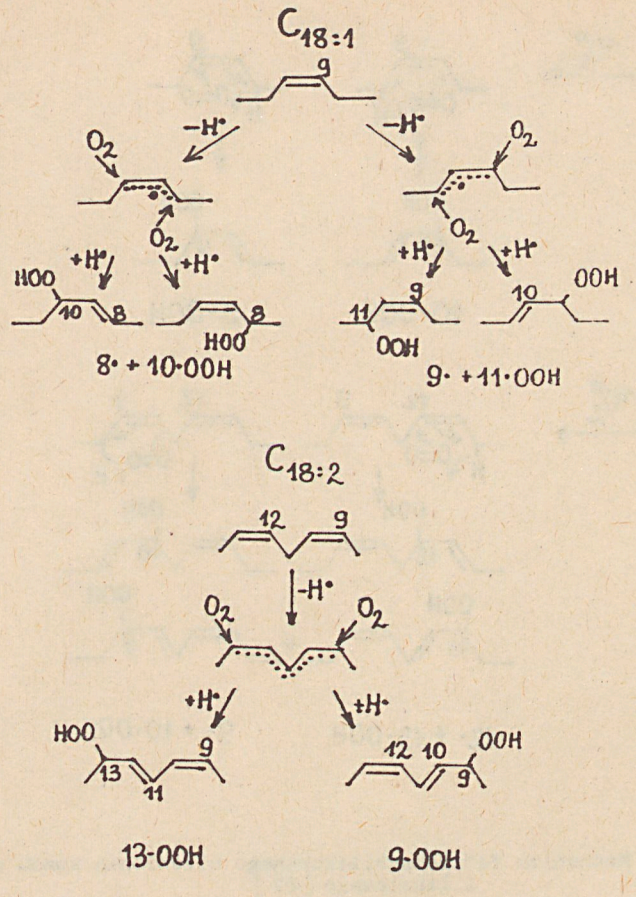
Mechanizm utleniania fotosensybilizowanego jest inny. Fotosensybilizacja rozpoczyna się od pochłonięcia fotonu przez sensybilizator, który w ten sposób przechodzi w stan wzbudzony - singletowy (^{1}Sen), a następnie, bez wydatkowania energii, w stan tripletowy (^{3}Sen). Wzbudzony sensybilizator może przenosić energię na cząsteczkę tlenu powodując jej wzbudzenie do reaktywnego, elektrofilowego stanu singletowego ($^1O_2$). Tlen singletowy atakuje bezpośrednio kwas tłuszczowy, w wyniku czego powstaje wodoronadtlenek [15]. W olejach roślinnych rolę sensybilizatorów mogą spełniać barwniki np. chlorofile lub inne związki zawierające układ porfirynowy [12]. Tlen singletowy może też powstać na drodze chemicznej lub enzymatycznej. W wielu reakcjach o znaczeniu biologicznym powstaje rodnik O-O•, który może przechodzić spontanicznie w tlen singletowy [16, 17]. Obecność przeciwutleniaczy fenolowych nie wpływa na przebieg utleniania fotosensybilizowanego. Reakcja może ulec zahamowaniu w obecności związków wychwytujących tlen singletowy, np. karotenoidów [12, 13]. Najbardziej podatne na działanie tlenu singletowego są kwasy tłuszczowe zawierające skoniugowany układ wiązań podwójnych. Dlatego podwyższenie temperatury, które sprzyja izomeryzacji położeniowej, może zwiększyć intensywność przemian fotosensybilizowanych [18].

Struktura i rozpad wodoronadtlenków

Struktura wodoronadtlenków zależy od budowy przejściowych rezonansowych rodników. Wprowadzenie w ostatnich latach nowych technik analitycznych, a szczególnie ^{1}H i ^{13}C NMR, HPLC oraz spektroskopii masowej przyczyniło się do ustalenia struktury izomerycznych wodoronadtlenków i pozwoliło wyjaśnić mechanizmy wtórnego rozpadu tych związków oraz ustalić budowę końcowych produktów utlenienia. Szereg prac z tego zakresu opublikował Frankel i wsp. [13, 19-22]. W przypadku kwasu olejowego autooksydacja prowadzi do powstania 4 izomerycznych wodoronadtlenków, a to na skutek przyłączenia tlenu do skrajnych atomów węgla obydwóch rezonansowych rodników. Z kwasu linolowego, w przypadku którego w początkowym stadium powstaje pentadienowy rodnik o rezonansowej strukturze, tworzą się w czasie autooksydacji 2 wodoronadtlenki o skoniugowanym układzie wiązań podwójnych (schemat 1) [13]. Dienowe wodoronadtlenki kwasu linolowego mogą mieć konfigurację cis-trans lub trans-trans, przy czym te ostatnie powstają głównie w podwyższonej temperaturze [12].

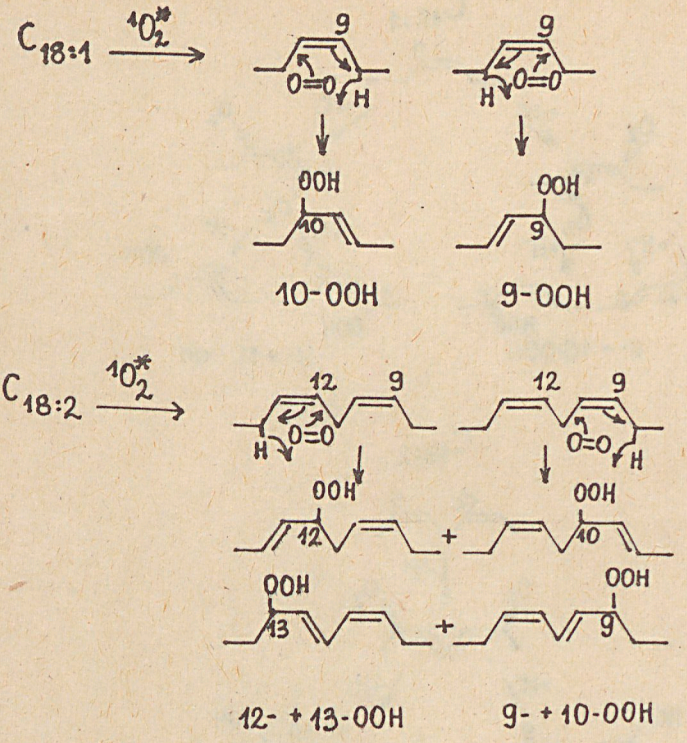
W czasie utleniania fotosensybilizowanego tlen singletowy przyłącza się do każdego z nienasyconych atomów węgla kwasu tłuszczowego. Powstanie wodoronadtlenku powoduje migrację wiązania podwójnego i zmianę konfiguracji kwasu tłuszczowego cis w formę trans (schemat 2) [22].

Nienasycone wodoronadtlenki powstałe zarówno w wyniku autooksydacji jak



Schemat 1. Mechanizm autooksydacji kwasu olejowego i linolowego [12, 13]

i w procesie utleniania fotosensybilizowanego mogą ulegać dalszemu utlenianiu, co prowadzi do powstawania dwuwodoronadtlenków oraz pochodnych zawierających pierścieniowy nadtlenek i grupę wodoronadtlenkową [24-26]. Warto dodać, że pierścieniowe nadtlenki kwasów linolowego i linolenowego są prekursorami dualdehydu malonowego [24]. Wodoronadtlenki utworzone w początkowym okresie utleniania mogą ulegać rozpadowi dając wolne rodniki zdolne do reagowania z tlenem cząsteczkowym. W zależności od stężenia wodoronadtlenki rozpadają się na drodze jedno- lub dwucząsteczkowego mechanizmu [11].

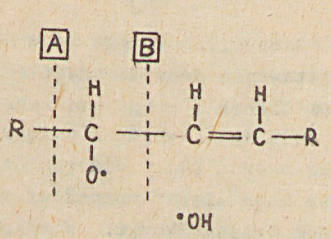


Schemat 2. Mechanizm fotosensybilizowanego utleniania kwasu olejowego i linolowego [22]

$$ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (I)$$

$$2\ ROOH \longrightarrow ROO^{\bullet} + RO^{\bullet} \qquad (II)$$

Rozpad łańcucha kwasu tłuszczowego może nastąpić z obu stron atomu węgla posiadającego grupę -OOH:



BIBLIOTEKA AE w Poznaniu

W niskich temperaturach rozpad kwasu tłuszczowego następuje zwykle w pozycji B, natomiast wysoka temperatura sprzyja rozerwaniu łańcucha w pozycji A [11].

Mechanizm i kinetyka reakcji utleniania mogą ulegać zmianom z uwagi na możliwość asocjacji wodoronadtlenków z wytworzeniem asocjatów łańcuchowych lub pierścieniowych [27, 28]. Wiązania wodorowe w asocjatach utrudniają przebieg reakcji i w rezultacie we wczesnym stadium utleniania kwasów tłuszczowych może następować oksydatywny rozpad cząsteczek i oksypolimeryzacja [28].

Reakcje rozpadu wodoronadtlenków są katalizowane przez jony metali, szczególnie miedzi, żelaza, manganu i kobaltu. Według Marcuse'a [29], jony metali ciężkich katalizują autooksydację we wszystkich fazach tego procesu.

Wtórne produkty utlenienia

Wodoronadtlenki nie zmieniają smaku czy zapachu tłuszczów. Zmiany organoleptyczne produktów tłuszczowych związane są z tworzeniem się wtórnych produktów utlenienia. Duże znaczenie przypisuje się rodnikowi RO•, który może zapoczątkować reakcje powstawania związków wyraźnie obniżających przydatność konsumpcyjną tłuszczów. Wśród produktów reakcji są też wolne rodniki, zdolne do inicjowania łańcuchowego procesu autooksydacji [11, 19].

Wtórne produkty utlenienia kwasów tłuszczowych - aldehydy, ketony, alkohole, kwasy - mogą ulegać dalszym przemianom. I tak alkohole I-rzędowe, które są dość trwałe w tłuszczach przechowywanych w temperaturze pokojowej, w temperaturze 50°C ulegają utlenieniu do odpowiednich kwasów [14]. Nienasycone aldehydy z aktywną grupą metylenową utleniają się do niskocząsteczkowych aldehydów i kwasów [14, 30]. W obecności wolnych kwasów tłuszczowych wodoronadtlenki mogą tworzyć peroksyestry, które ulegają rozpadowi do epoksyestrów, a te ostatnie reagują z kwasami dając dwuestry. Przemiany te mogą być źródłem związków o dużej masie cząsteczkowej.

Wtórne produkty utlenienia kwasów tłuszczowych, szczególnie te, które posiadają podwójne wiązanie w sąsiedztwie tlenowej grupy funkcyjnej, są z reguły bardzo reaktywne. Reagują łatwo między sobą i z innymi związkami, jak białka, witaminy, barwniki i inne, obniżając w ten sposób wartość odżywczą wielu produktów spożywczych. Między innymi utlenione kwasy tłuszczowe olejów roślinnych mogą tworzyć kompleksy z białkami i aminokwasami ogrzewanych w nich produktów. Kompleksy te są nierozpuszczalne i nieprzyswajalne w organizmie człowieka [31, 32].

Zaproponowano kilka mechanizmów powstawania kompleksów białko - tłuszcz [32, 35]. Według niektórych autorów spośród produktów utlenienia tłuszczów główną rolę w reakcjach z innymi składnikami żywności odgrywają dwualdehydy, zwłaszcza dwualdehyd malonowy [36, 38]. Związek ten powstający z pierścieniowego nadtlenku kwasu linolowego lub linolenowego [24], może reagować z aminowymi grupami białek, w tym również enzymów oraz z DNA i w ten sposób zakłóca przebieg procesów metabolicznych w organizmie [32, 39]. Od kilku lat pojawiają się w literaturze fachowej informacje o mutagennym i rakotwórczym działaniu dwualdehydu malonowego [40].

Procesy polimeryzacji i kopolimeryzacji

W świetle dotychczasowych badań proces polimeryzacji tłuszczów jest wieloetapowy i wynika z rekombinacji wolnych rodników. W kwasach tłuszczowych aktywne atomy węgla znajdują się przeważnie w pobliżu wiązań nienasyconych, przy czym mogą one być dodatkowo uaktywnione obecnością grup funkcyjnych, szczególnie wodoronadtlenkowych i wodorotlenowych.

Wolne rodniki kwasów tłuszczowych mogą powstać w wyniku: oderwania atomu wodoru, rozpadu łańcucha węglowego, rozbicia elektronów wiązania podwójnego i powstania dwurodnika oraz rozpadu nadtlenków. Uaktywnienie cząsteczki zachodzi najłatwiej w pozycji allilowej, tzn. przy węglu alfa do wiązania podwójnego. Jest to zgodne z regułą Schmidt'a [41], wg którego wiązanie podwójne wzmacnia sąsiadujące z nim wiązanie pojedyncze, a następnie osłabia.

Powstanie wolnych rodników jest pierwszym etapem procesu polimeryzacji tłuszczów. Drugi etap tego procesu to wzrost cząsteczki poprzez przyłączenie rodnika do obojętnego glicerydu lub kwasu tłuszczowego. Efektywność zderzeń zależy od wielkości dostarczonej energii i struktury geometrycznej reagujących substratów, decydujących o zbliżeniu się niesparowanego elektronu na odpowiednią odległość do elektronów obojętnych cząsteczek. Takie uwarunkowania geometryczne wynikają z ilości, położenia i konfiguracji wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych (odpowiednie ugięcie łańcuchów). Wolny rodnik przyłącza się do cząsteczki kwasu tłuszczowego w miejscu, które umożliwia powstanie produktu o jak najmniejszym potencjale termodynamicznym. Dlatego dla przebiegu drugiego etapu duże znaczenie ma trwałość powstających wolnych rodników. Rodniki allilowe są trwalsze niż alkilowe i dlatego w procesach polimeryzacji biorą udział przede wszystkim kwasy tłuszczowe nienasycone [41].

W drugim etapie polimeryzacji wysokość temperatury może mieć następujące oddziaływania. Po pierwsze powoduje rozluźnienie wiązań w glicerydach (C=C, C-C, C-H, C-O), co prowadzi do zwiększenia efektywności zderzeń wolnych rodników z obojętnymi cząsteczkami. Po drugie, wysoka ruchliwość wszystkich elementów środowiska tłuszczowego w tych warunkach zwiększa możliwość przeniesienia rodnika na cząsteczkę polimeru. W rezultacie tworzą się glicerydy z wiązaniami krzyżowymi lub rozgałęzione kwasy tłuszczowe [43]. W przypadku kwasów wielonienasyconych wysoka temperatura sprzyja sprzęganiu wiązań podwójnych, a co za tym idzie zwiększeniu trwałości rodników allilowych. Jest to związane z odpowiednim ukierunkowaniem ataku rodników inicjujących i w ten sposób tłumaczy się rolę kwasów tłuszczowych wielonienasyconych w procesach polimeryzacji.

Duże znaczenie dla przebiegu obu etapów polimeryzacji ma obecność tlenu. W okresie aktywacji rodników tlen działa opóźniająco, ponieważ łącząc się z rodnikiem bardziej reaktywnym $R^{\cdot}$ tworzy rodnik o mniejszej aktywności $ROO^{\cdot}$. Rodnik nadtlenkowy ma zdolność przyłączania cząsteczek monomeru. Powstałe nadtlenki są jednak nietrwałe, a rozpadając się tworzą nowe aktywne układy:

$$ROOR_1 \longrightarrow RO^{\bullet} + R_1O^{\bullet}$$

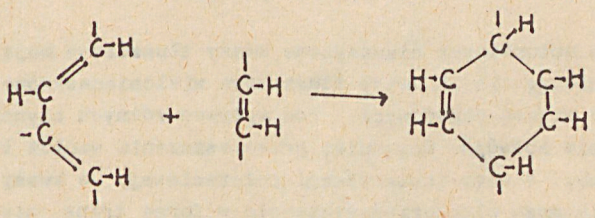
W tej fazie tlen jest czynnikiem przyspieszającym proces polimeryzacji.

Trzeci etap polimeryzacji rodnikowej tłuszczów, zakończenie reakcji, przebiega poprzez zderzenia i dezaktywację rodników w trzech możliwych układach:

- zderzenie rodnika rosnącego z inicjującym. Takiej rekombinacji sprzyja wysoka temperatura i duże stężenie inicjujących rodników. W rezultacie powstają polimery o niskiej masie cząsteczkowej;
- zderzenie dwóch rosnących rodników z wytworzeniem nowego pojedynczego wiązania między cząsteczkami lub ich dysmutacja. W takim przypadku w jednej z reagujących cząsteczek powstaje nowe wiązanie podwójne. Wysoka temperatura sprzyja takiemu właśnie przebiegowi procesu, a powstające produkty to polimery o niskiej masie cząsteczkowej;
- zderzenia rodników z zanieczyszczeniami lub ze ścianami reaktora [42].

Z przedstawionych wyżej rozważań ogólnych wynika, że w przypadku polimeryzacji tłuszczów mogą tworzyć się głównie dimery i trimery kwasów tłuszczowych. Obecność takich polimerów stwierdził Howton w ogrzewanym oleinianie metylowym [43].

W mieszaninie polimerów powstającej w ogrzewanym tłuszczu stwierdzono również obecność polimerów pierścieniowych [44]. Ich powstawanie wyjaśnia się najczęściej przy pomocy schematu Diels'a i Alder'a [45] (schemat 3). Reakcja przebiega w obecności sprzężonych dienów w układzie trans-trans oraz podwójnego wiązania w innej cząsteczce - dienofilu. Takie elementy strukturowe zawierają kwasy tłuszczowe wielonienasycone, które zostały poddane obróbce cieplnej lub procesowi uwodorowania - po izomeryzacji położeniowej i geometrycznej. Produktami izomeryzacji są w takim przypadku pochodne cykloheksanu. Stwierdzono, że reakcje tego typu mogą prowadzić do powstania struktur nie tylko jedno- ale również dwu- i trójpierścieniowych.



dien dienofil pochodne cykloheksanu

Schemat 3. Schemat reakcji Diels'a i Alder'a [45]

Na uwagę zasługują również obserwacje różnych autorów dotyczące wpływu tlenu na przebieg polimeryzacji cyklicznej kwasów tłuszczowych. Stwierdzono mianowicie, że w przypadku tego typu polimeryzacji niezbędna jest obecność niewielkich ilości tlenu, co ułatwia sprzęganie wiązań podwójnych w

wielonasyconych kwasach tłuszczowych. Większe ilości tlenu powodują tworzenie się struktur heterocyklicznych zawierających tlen oraz dimerów i trimerów niecyklicznych zawierających również atomy tlenu [46]. Możliwy jest również proces cyklizacji jednej cząsteczki kwasu tłuszczowego. Na przykład po ogrzewaniu linolenianu metylu wyodrębniono cykliczne monomery będące pochodnymi benzenu [47].

Inną formą polimeryzacji jest kopolimeryzacja, w której biorą udział struktury tłuszczowe i nietłuszczowe, tworząc mieszane związki o różnej masie cząsteczkowej. Zwykle są to produkty kondensacji utlenionych tłuszczów z aminokwasami, peptydami i białkami, które posiadają strukturę typu aldehydo-imidów. Związki te charakteryzują się wysoką odpornością na działania kwasów i nie ulegają hydrolizie pod wpływem pepsyny i papainy [48].

W literaturze podaje się, że spolimeryzowane tłuszcze są szkodliwe dla zdrowia [49-51]. Między innymi stwierdzono, że karmienie zwierząt nadmiernie ogrzanymi tłuszczami, zawierającymi około 50% polimerów, powoduje podrażnienie przewodu pokarmowego, zahamowanie wzrostu, powiększenie narządów wewnętrznych a nawet śmierć. Sądzi się, że taka dieta może spowodować patologiczne zmiany śluzówki żołądka prowadzące do tworzenia się guzów. Udowodniono, że polimery cykliczne powodują zaburzenia w metaboliźmie witamin grupy B [53]. Wysoką toksyczność przypisuje się oksypolimerom. U zwierząt wywołują one krwotoki, biegunki i spadek wagi ciała. Stopień szkodliwości polimerów zależy od rodzaju ogrzewanego tłuszczu. Stosunkowo wysoką szkodliwość dla zdrowia wykazują polimery powstające w olejach rybich i lnianych, mniej szkodliwe tworzą się w oleju sojowym, a powstające w oleju słonecznikowym wydają się być całkowicie nieszkodliwe. Panuje dość zgodna opinia, że najbardziej szkodliwe są produkty polimeryzacji powstałe w czasie ogrzewania tłuszczu zawierającego duże ilości kwasów o trzech wiązaniach podwójnych [52].

Procesy izomeryzacyjne

W tłuszczach naturalnych nienasycone kwasy tłuszczowe mają prawie wyłącznie konfigurację cis, a kwasy tłuszczowe wielonienasycone przeważnie izolowany układ wiązań podwójnych. Pod wpływem różnych czynników energetycznych wiązania podwójne mogą ulec przemieszczeniu wzdłuż łańcucha kwasów tłuszczowych, a więc izomeryzacji położeniowej, a kwasy tłuszczowe o konfiguracji cis mogą ulec przekształceniu w formę trans, czyli transizomeryzacji.

Forma cis stanowi układ mniej stabilny niż bardziej symetryczna forma trans, w związku z czym większość przemian wynikająca z rozluźnienia podwójnego wiązania prowadzi do transizomeryzacji kwasów tłuszczowych. Proces ten może zachodzić pod wpływem światła, tlenu, wysokiej temperatury, jednak szczególnie intensywnie przebiega w warunkach przemysłowego utwardzania olejów [54]. Nasilenie przemian stereoizomeryzacyjnych w olejach poddanych utwardzaniu zależy od różnych czynników, ale przede wszystkim od rodzaju katalizatora, wysokości temperatury i ciśnienia. Przy stosowaniu

katalizatorów chromianowych lub miedziowo-chromianowych zasięg transizomeryzacji jest mniejszy niż w przypadku katalizatorów niklowych, stosowanych powszechnie w naszym przemyśle tłuszczowym. Są też propozycje stosowania katalizatorów niklowych zasiarkowanych, w obecności których proces przebiega bardziej selektywnie. Propozycje te muszą budzić zastrzeżenia, ponieważ w tym przypadku wzrost selektywności utwardzania odbywa się kosztem przesunięcia równowagi reakcji w stronę konfiguracji trans.

W specyficznych warunkach kwasy tłuszczowe w formie trans mogą ulec przekształceniu w formę cis. Jest to jednak możliwe tylko w środowisku o dużej energii, w którym cząsteczka o rozluźnionym wiązaniu podwójnym może przyjąć mniej stabilną formę cis [55]. Przekształcenia transizomerów kwasów tłuszczowych w formę cis dokonali Lück i Kohn [56] naświetlając próby tłuszczu promieniami gamma.

Obniżenie jakości tłuszczu poddanego obróbce cieplnej związane jest również z izomeryzacją położeniową. Naturalnie występujące nienasycone kwasy tłuszczowe posiadają wiązania podwójne dostosowane położeniem do struktury aktywnego centrum odpowiedniego enzymu i dlatego każda zmiana położenia wiązań podwójnych może obniżać ich wartość biologiczną. Izomery położeniowe niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych, tak samo zresztą jak i transizomery, nie tworzą połączeń biologicznie czynnych. Poza tym wynikające z izomeryzacji położeniowej sprzężone układy wiązań podwójnych w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych sprzyjają cyklizacji i tworzeniu się polimerów pierścieniowych. Jak już wspomniano wyżej utlenianie kwasów tłuszczowych zarówno na drodze autooksydacji jak i utleniania fotosensybilizowanego związane jest z przesunięciem wiązań podwójnych wzdłuż łańcucha kwasów tłuszczowych. Obecność izomerów położeniowych stwierdzono w mieszaninach produktów utlenienia wybranych nienasyconych kwasów tłuszczowych [13, 21, 57]. Przemieszczanie się wiązań podwójnych wzdłuż łańcucha kwasów tłuszczowych zaobserwowano również w olejach poddanych katalizowanemu wodorowaniu [58]. Przesunięcia odbywają się w obu kierunkach - do grupy karboksylowej i w przeciwnym - z tym, że przesunięcie w kierunku grupy metylowej zachodzi łatwiej. W kwasach tłuszczowych w formie trans przesunięcia wiązań podwójnych przebiegają cztery razy szybciej niż w kwasach o konfiguracji cis. W warunkach przemysłowego utwardzania olejów roślinnych wiązania podwójne w kwasach tłuszczowych dienowych ulegają sprzężeniu i w tej formie są łatwiej wodorowane. Dlatego m.in. w olejach utwardzonych skład kwasów jest bardziej zróżnicowany niż w naturalnych. Szkodliwość dla zdrowia form trans kwasów tłuszczowych i ich izomerów położeniowych nie została w pełni wyjaśniona. Przeważa opinia, że przyswajalne przez organizm są głównie kwasy tłuszczowe w formie cis i tylko w tej konfiguracji niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe spełniają swą funkcję biologiczną [60, 61].

Niektórzy autorzy donoszą o rakotwórczych właściwościach kwasów tłuszczowych w formie trans [62, 63]. Z przeglądu literatury wynikają następujące przesłanki wskazujące na szkodliwość form trans kwasów tłuszczowych dla organizmu człowieka:

- zbyt wysoka temperatura topnienia form krystalicznych nienasyconych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych o konfiguracji trans utrudnia prawidłowy metabolizm tych połączeń,
- niższy stopień zhydrolizowania estrów cholesterolu z kwasami tłuszczowymi w formie trans w porównaniu z estrami tego związku z kwasami tłuszczowymi o konfiguracji cis w organizmie zwierzęcym,
- brak dopasowania geometrycznego cząsteczek kwasów tłuszczowych w formie trans do struktury enzymów, które prawdopodobnie wymagają ugiętej struktury cząsteczek, charakterystycznej dla formy cis [68].

Praca została zrealizowana w ramach Resortowego Programu Badawczego RP III-41 pt. „System stymulacji i ochrony jakości produktów rynkowych".

Literatura

[1] A. Horubała: „Podstawy przechowalnictwa żywności", PWN, Warszawa, 1975
[2] E. Yuki: JAOCS 47, 123 (1970)
[3] W.W. Nawar: J. Agric. Food Chem. 1, (1969)
[4] G. Janeczek, J. Pokorny, J. Davidek: „Chemia żywności", WN-T, Warszawa 1977.
[5] J.G. Endgres, V.R. Bahalerno, F.A. Kumerov: JAOCS 39, 118 (1962).
[6] A. Crossley, T.D. Heyes, B.J.F. Hudson: JAOCS 39, 316 (1962).
[7] Matsushita: "Régéneration des huiles chauffees", CABSBG nr 12 (1984), cyt. za Rev. Fr. Corps Gras 10, 328 (1984)
[8] K. Harmless: "Agent de régéneration d'une huile de friture usée", CABSBG 101, nr 7 (1984), cyt za Rev. Fr. Corps Gras 11, 479 (1984)
[9] M. Kasperek, M. Małecka, B. Leszkiewicz: praca niepubl.
[10] C.W. Fritsch: JAOCS 58, 272 (1981)
[11] O. Fennema: "Principles of Food Sciences", Part I "Food Chemistry", Marcel Dekker Inc. New York, Basel 1976
[12] F.D. Gunston: JAOCS 61, 441 (1984)
[13] E.N. Frankel: JAOCS 61, 1908 (1984)
[14] W. Grosch: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 157, 70 (1975)
[15] L.W. Aurand, N.H. Boone, G.G. Giddings: J. Dairy Sci. 60, 363 (1977)
[16] W. Waters: JAOCS 48, 427 (1970)
[17] A.W. Khan: Science 168, 176 (1970)
[18] H.R. Rawls, P.J. Van Santen: JAOCS 47, 121 (1970)
[19] E.N. Frankel, W.E. Neff, W.K. Rohswedder, B.P.S. Khambay, F.R. Gawrood: Lipids 12, 908 (1977)
[20] E.N. Frankel, W.E. Neff, W.K. Rohswedder, B.P.S. Khambay, R.F. Garwood: Lipids 12, 908 (1977)
[21] E.N. Frankel, W.E. Neff, T.R. Bessler: Lipids 14, 961 (1979)
[22] E.N. Frankel: Prog. Lipid Res. 19, 1 (1980) Lipids 14, 961 (1979)
[23] E.N. Frankel: Prog. Lipid Res. 19, 1 (1980)
[24] W.A. Pryer, J.P. Stanley, E. Blair: Lipids 11, 370 (1976)

[25] E.N. Frankel, W.E. Neff, E. Selke, D. Weissleder: Lipids 17, 11 (1982)
[26] W.E. Neff, E.N. Frankel, E. Selke, D. Weissleder: Lipids 18, 868 (1983)
[27] J. Sliwiok, T. Kowalska, A. Biernat: Microchem. J. 19, 362 (1974)
[28] J. Sliwiok, T. Kowalska, A. Biernat: Microchem. J. 19, 272 (1974)
[29] R. Marcuse: Zesz. Pr. Post. Nauk. Roln. z. 136, 42 (1973)
[30] M. Lowry: Lipids 7, 671 (1972)
[31] J. Pokorny, G. Janicek: Die Nahrung 20, 1 (1976)
[32] M.J. Karel: J. Food Sci. 38. 756 (1973)
[33] M.R. Lagani, R.E. Davies: Lipids 15, 485 (1980)
[34] H.H. Gardner: J. Agric. Food Chem. 27, 220 (1979)
[35] M.W. Montgomery, E.A. Day: J.Food Sci. 30, 828 (1965)
[36] M.J. Karel, K. Schalch, R.B. Roy: J. Agric. Food Chem. 23, 159 (1975)
[37] R.C. Benedict, E.D. Strange, C.O. Swift: J. Agric. Food Chem. 23, 167 (1975)
[38] Shimasaki, O.S. Privett: JAOCS 54, 119 (1977)
[39] A.M.G. Andis, J.C. Street: J. Agric. Food Chem. 23, 173 (1975)
[40] M.G. Sims, M.J. Karel: "Autooxidation in Biological Systems", Plenum Press New York 1980.
[41] F.C. Fuson: „Reakcje związków organicznych" WN-T Warszawa 602, (1966)
[42] P.H. Groggins: „Procesy jednostkowe w syntezie organicznej", WN-T, Warszawa 1961, s. 823
[43] D.R. Howton: Radiation Res. 20, 161 (1963)
[44] S.S. Chang, W.A. May, .M.M. Paulose: JAOCS 47, 7 (1970)
[45] W. Friestone: JAOCS 40, 247 (1963)
[46] A.K. Sen Gupta: Fette und Seifen 70, 265 (1967)
[47] W.R. Michael: Lipids 1, 353 (1966)
[48] T. Witas: Zesz. Nauk. WSM w Szczecinie nr 4, 34 (1973)
[49] F. Koj: „Podstawy Technologii Potraw", WN-T, Warszawa 1980, s. 229
[50] T. Hoyem, O. Kvale: "Physical, Chemical and Biological Changes in Food Caused by Thermal Processing", App. Sci. Publ. LTD, London 1977, s. 132
[51] J. Pokorny: Die Nahrung 19, 127 (1975)
[52] H. Kaunitz: JAOCS 42, 770 (1965)
[53] B. Poteau: Bioch. Biophys. 7, 59 (1967)
[54] H. Kaunitz: JAOCS 60, 611 (1959)
[55] C. Nenitescu: "Chemia Organiczna", PWN Warszawa 1969, s. 149
[56] H. Luck: Die Nahrung 7, 199 (1963)
[57] R.J. Hamilton: "Rancidity in Foods", AS London, s. 10 (1983)
[58] H. Niewiadomski: „Technologia Tłuszczów Jadalnych" WN-T, Warszawa 1979, s. 292
[59] A. Gere: Rev. Fr. Corps Gras 31, 437 (1984)
[60] P. Rohl: Fette, Seifen Anstrich. 74, 421 (1972)
[61] R. Schrijver: J. Nutr. 7, 1183 (1984)

[62] K. Erickson i in.: J. Nutr. 10, 1834 (1984)
[63] S. Yanagi: Oncology 2, 101 (1984)
[64] T. Kramer: J. Nutr. 11, 2047 (1984)
[65] P. Lemarchal: Can Nutr. Diet. 2, 97 (1985)
[66] Blondi i in.: Can. Nutr. Diet. 2, 109 (1985)
[67] B. Drozdowski: „Wpływ budowy glicerydów i występujących w nich kwasów tłuszczowych na mechanizm hydrolizy enzymatycznej", Politechnika Gdańska, Gdańsk (1973)

CHANGES OCCURRING IN FATS DURING STORAGE OR THERMAL TREATMENT

Summary

A broad survey of literature is presented in the paper on the changes occuring in fats and oils subjected to storage or thermal treatment as well as the effect of the resulting products on their nutritive value.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ЖИРАХ ПРИ ИХ ХРАНЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Резюме

На основе обширной литературы представлено актуальное состояние знаний об изменениях, происходящих в жирах при их хранении и в условиях термической обработки, а также о продуктах этих изменений и их влиянии на потребительскую пригодность жиров.